

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



10/528794

(43) 国際公開日
2004年8月19日 (19.08.2004)

PCT

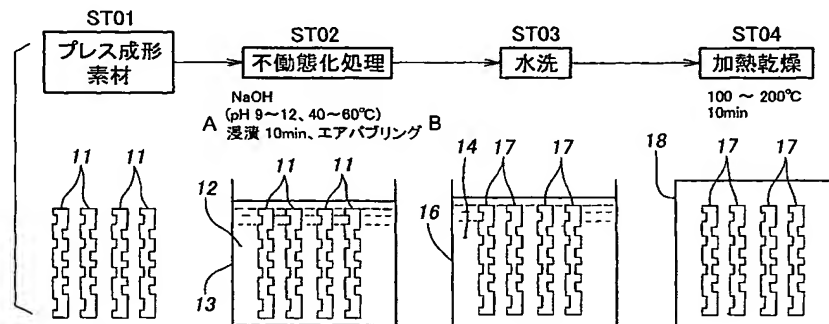
(10) 国際公開番号
WO 2004/070083 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 22/62, H01M 8/02, 8/04 千107-8556 東京都港区南青山二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016675
- (22) 国際出願日: 2003年12月25日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-031732 2003年2月7日 (07.02.2003) JP
特願2003-295274 2003年8月19日 (19.08.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP];
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石上 修 (ISHIGAMI, Osamu) [JP/JP]; 千350-1381 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング株式会社内 Saitama (JP). 近藤 哲也 (KONDO, Tetsuya) [JP/JP]; 千350-1381 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング株式会社内 Saitama (JP). 小川 義光 (OGAWA, Yoshimitsu) [JP/JP]; 千350-1381 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 下田 容一郎, 外(SHIMODA, Yo-ichiro et al.); 千107-0052 東京都港区赤坂1丁目1番12号 明産溜池ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PASSIVATING STAINLESS STEEL PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING STAINLESS STEEL SEPARATOR FOR FUEL CELL

(54) 発明の名称: ステンレス鋼材の不働態化処理方法及び燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方法



ST01...PRESS-FORMED MATERIAL
ST02...PASSIVATION TREATMENT
ST03...WASHING WITH WATER
ST04...HEATING AND DRYING
A...IMMERSION
B...AIR BUBBLING

(57) Abstract: A method for passivating stainless steel product, which comprises immersing a press-formed material (11) in a treating solution (12) having a temperature of 40 to 60°C and a pH of 9 to 12, to form a passivated coating film (26) on the surface of the material, or alternatively which comprises carrying out degreasing, washing and the passivation treatment using the above treating solution by means of a spraying method. The passivation treatment by the method is free from the elution of a metal ion from the material and allows the achievement of passivation by the use of a single treating solution, resulting in the reduction of a passivation cost including a waste treatment cost, and the latter method allows degreasing, washing and a passivation treatment to be speeded and to be practiced with a reduced amount of treating solutions, due to the employment of a spraying process.

(57) 要約: プレス成形素材(11)を、40～60℃で且つpH9～12の処理液(12)に浸漬することで、プレス成形素材の表層部に不働態皮膜(26)を形成する。プレス成形素材からの金属イオンの溶出がなく、また、単一の溶液への浸漬のみで不働態化処理を行うことができ、廃液処理を含めたコストを低減できる。

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- 1 -

明 細 書

ステンレス鋼材の不働態化処理方法
及び燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方法

技術分野

本発明は、燃料電池に用いるセパレータ用ステンレス鋼材の不働態化処理方法及びステンレス鋼製セパレータの製造方法に関する。

背景技術

固体高分子電解質型燃料電池は、各燃料電池セルを複数積層することで所望の出力を得る構造であるため、各燃料電池セルを仕切るセパレータとしては、樹脂材料に比較して積層時の加圧力に対する強度や積層後の小型化が有利な金属材料が有力視されている。特に、ステンレス鋼材は、セルの電極部分周囲の酸性雰囲気に対して高い耐食性を備える不働態皮膜を形成することから採用が検討されている。

このようなステンレス鋼材の不働態皮膜を形成する不働態化処理方法として、酸性溶液を処理液とするもの（例えば、（１）日本公開特許第６１－２７０３９６号公報、（２）日本公開特許第９－１８４０９６号公報及び（３）日本公開特許第２０００－３２３１５２号公報）、中性～弱酸性溶液を処理液とするもの（（４）日本公開特許第１０－２８０１６３号公報）が知られている。

上記公報（１）には、ステンレス鋼材を、例えば希硝酸で不働態化処理する不働態化処理方法が記載されている。

上記公報（２）には、硝酸とクロム酸との水溶液でステンレス鋼を電解処理する表面処理方法が記載されている。

上記公報（３）には、ステンレス鋼を硝酸とフッ酸との混酸で酸洗した後に、硝酸で不働態皮膜を形成するセパレータの製造方法が記載されている。

上記公報（４）には、中性塩電解質と過酸化水素とを含有する溶液をステンレス鋼板に液膜状に塗布して行う不働態化処理方法が記載されている。

- 2 -

上記の公報（１）、公報（２）及び公報（３）では、いずれも、不動態化処理に酸を使用するために処理液中に金属イオンが溶出する。例えば、硝酸の場合には、 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} が溶出する。従って、不動態化処理を終えた後の金属イオンを含む廃液の処理に多くのコストが掛かる。

また、公報（４）では、処理液を液膜状態、即ち刷毛等を使って塗る、噴霧器を使って噴霧する、浸漬しながら大気中暴露を繰り返す等して塗布するため、工程数が多くなり、生産性が低く、結果的にコスト高となる。

更に、上記のようなステンレス鋼材の処理方法として、脱脂及び不動態化処理を行うもの（例えば、（５）日本公表特許第１０－５０３２４１号公報）、脱脂及びエッチングを行うもの（例えば、（６）日本公開特許第９－２９１４００号公報）、脱脂及び研磨を行うもの（例えば、（７）日本公開特許第２０００－２８２２７６公報）、酸洗を行うもの（例えば、（８）日本公開特許第２００１－２１４２８６公報）が知られている。

上記公報（５）は、ステンレス鋼板表面を洗浄し且つ不動態化するアルカリベースの処方物を提供するものであり、ステンレス鋼表面の洗浄液は、炭酸塩等のアルカリ塩を除くアルカリ成分＋キレート剤＋水＋界面活性剤からなる。

上記公報（６）は、水酸化ナトリウムと硫酸を含む $\text{pH} 10 \sim 12.5$ の水溶液を電解質として電解処理し、ステンレス冷間圧延後の表面に付着した圧延油を除去するとともにステンレス表面にできた不動態皮膜中の Cr 成分を低濃度化して材料のエッチング性を改善するものである。

上記公報（７）は、冷間圧延を施したステンレス鋼板の表面にアルカリ性溶液を吹き付けつつブラッシングを行い、冷間圧延後に鋼板表面に存在するスマッジ（よごれ）を除去した後、研磨を行うことで、模様及びピット疵のない表面性状を有するステンレス鋼研磨品を製造するものである。

上記公報（８）は、ステンレス鋼を酸性水溶液で酸洗してその表面に導電性を有する炭化物系金属介在物及び硼化物系金属介在物のうちの１種以上を露出させ、次いで pH が７以上であるアルカリ性水溶液により中和処理を行って接触電気抵抗の増大を防止し、その後さらに水洗、乾燥するものである。

酸洗は、ステンレス鋼を酸性水溶液に浸漬する、又はステンレス鋼表面に酸性

水溶液をシャワーすることで行う。

上記の公報（５）では、ステンレス鋼板をアルカリベースの溶液に浸漬し、公報（６）では、ステンレス冷間圧延材を水酸化ナトリウムと硫酸を含む水溶液に浸漬するため、例えば、処理槽から処理液をオーバーフローさせながら浸漬するオーバーフロー式浸漬法によって洗浄すれば、処理液の使用量が多くなり、また、浸漬法では洗浄が徐々に行われるため、処理時間も長くなる。更に、ステンレス鋼材に付着した油脂量が多ければ、洗浄後に油脂が残留することがあり、確実な洗浄が行えない場合がある。

また、公報（８）では、酸とアルカリとの各溶液を使用するため、廃液の処理を別々に行う必要があり、コストが嵩む。

更に、公報（７）では、ステンレス鋼板にアルカリ性溶液を吹き付けつつブラッシングを行うため、ブラッシングの駆動力を発生させるための駆動源が必要となる。簡単な設備で処理を行うことができれば、設備に要するコストを低減できる。

発明の開示

本発明の目的は、ステンレス鋼材の不働態化処理方法に関し、処理液の廃液処理を容易にし、しかも処理工程数を少なくして不働態化処理に要するコストを低減すること、並びに、燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方法に関し、セパレータの材料となるステンレス鋼材の洗浄に要する時間を短縮するとともに洗浄に要する処理液の使用量を低減し、廃液の処理コストを抑え、設備の簡素化を図ることにある。

本発明は、ステンレス鋼材を、 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ で且つ $\text{pH } 9\sim 12$ のアルカリ性溶液に浸漬することで、ステンレス鋼材の表層部に不働態皮膜を形成したステンレス鋼材の不働態化処理方法を提供する。

ステンレス鋼材をアルカリ性溶液により不働態化処理することで、ステンレス鋼材からの金属イオンの溶出がなく、酸により不働態化処理するのに比べて、廃液処理に要するコストを低減することができる。

また、単一の溶液への浸漬のみで不働態化処理を行うことができ、処理工程数

が少なく、より一層コスト低減を図ることができる。

好ましくは、アルカリ性溶液に pH 緩衝液を添加する、又はアルカリ性溶液自体に pH 緩衝作用を備え、このアルカリ性溶液にエアバブリングを行うことで、アルカリ性溶液中の溶存酸素量の増加によって不動態皮膜を構成する水酸化物の形成を促進させ、且つアルカリ性溶液中に溶解する二酸化炭素によって pH が低下するのを抑えるのが良い。

エアバブリングを行うと、アルカリ性溶液中の溶存酸素量が増加することで OH^- が増加し、増加した OH^- と金属イオンとが結合するために水酸化物の形成を促進させることができる。

また、エアバブリングは、アルカリ性溶液中に酸素とともに二酸化炭素をも溶解させるため、この二酸化炭素によってアルカリ性溶液中に H^+ が増加して pH を低下させるが、アルカリ性溶液中に予め pH 緩衝液を添加する、又はアルカリ性溶液自体に pH 緩衝効果を備えることにより、pH 緩衝液又はアルカリ性溶液自体で pH の低下を抑えることができる。

また、好ましくは、浸漬工程を終えたステンレス鋼材を、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ に保って乾燥させるのが良い。

$100 \sim 200^\circ\text{C}$ での加熱乾燥によって、アルカリ性溶液で形成した不動態皮膜をより安定させることができ、耐食性を一層向上させることができる。

更に、ステンレス鋼材を燃料電池用セパレータとするのが良い。

燃料電池の発電中は、電極周囲が酸性雰囲気となるが、pH 9 ～ 12 のアルカリ性溶液に浸漬後、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ での加熱乾燥で得られたセパレータの表面では、従来の硝酸不動態化処理方法と同様に、Fe, Cr, Ni の水酸化物及び酸化物成分を有する不動態皮膜を形成するために、酸による腐食を抑制することができ、安定した発電を長期に亘って維持することができる。

また、別の側面では、本発明は、ステンレス鋼材に潤滑剤を塗布してガス流路及び冷却水流路をプレス成形する工程と、洗浄用アルカリ性溶液をプレス成形した後のステンレス鋼材にスプレーすることによりステンレス鋼材に付着した潤滑剤を除去する工程と、洗浄水をステンレス鋼材にスプレーすることによりステンレス鋼材に付着した洗浄用アルカリ性溶液を除去する工程と、イオン交換水をス

ステンレス鋼材にスプレーすることによりステンレス鋼材に残留する洗浄水を除去する工程と、ステンレス鋼材を不働態化処理するために不働態化処理用アルカリ性溶液をステンレス鋼材にスプレーする工程と、イオン交換水をステンレス鋼材にスプレーすることによりステンレス鋼材に付着した不働態化処理用アルカリ性溶液を除去する工程と、ステンレス鋼材を加熱乾燥する工程と、から燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方法を構成した。洗浄用アルカリ性溶液をステンレス鋼材にスプレーすることによりステンレス鋼材に付着した潤滑剤を除去する工程を設けたことで、スプレーによって潤滑剤除去効果を高めることができ、従来の浸漬による除去工程に比べて、除去時間を短縮することができるとともに除去に要する洗浄用アルカリ性溶液の量を減らすことができる。

また、洗浄水及びイオン交換水による洗浄、不働態化処理をもスプレーで行うことにより、これらの洗浄及び不働態化処理に要する時間を従来の浸漬法に比べてより一層短縮することができ、また、洗浄に要する洗浄水、イオン交換水の量を減らすことができる。

更に、洗浄用溶液と不働態化処理用溶液とを同じアルカリ性としたので、それぞれの廃液を同時に処理することができ、コストを抑えることができる。

また更に、従来のようなブラッシング等に必要な駆動源が不要であるから、設備の簡素化を図ることができ、設備に要するコストを低減することができる。

好ましくは、不働態化処理用アルカリ性溶液を、 $\text{pH } 9 \sim 12$ で且つ $40 \sim 60^\circ\text{C}$ とした溶液とするのが良い。

ステンレス鋼材を不働態化処理用アルカリ性溶液により不働態化処理するので、ステンレス鋼材からの金属イオンの溶出がなく、酸により不働態化処理するのに比べて、廃液処理に要するコストを低減することができ、また、単一の溶液でのスプレーのみで不働態化処理を行うことができ、処理工程数が少なく、より一層コスト低減を図ることができる。

また、好ましくは、不働態化処理用アルカリ性溶液を、 pH 緩衝液を添加した溶液とするのが良い。

不働態化処理用アルカリ性溶液のスプレーによって、不働態化処理用アルカリ性溶液中に溶解する二酸化炭素による pH の低下を、 pH 緩衝液によって抑える

ことができ、不働態皮膜を効率良く且つ安定して形成することができる。

更に、好ましくは、加熱乾燥処理を、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ にて行うのが良い。

$100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ での加熱乾燥によって、アルカリ性溶液で形成した不働態皮膜をより安定させることができ、耐食性を一層向上させることができる。

また更に、好ましくは、洗浄用アルカリ性溶液を、塩基性塩に界面活性剤を添加した溶液とするのが良い。

洗浄用アルカリ性溶液を、塩基性塩に界面活性剤を添加した溶液としたので、泡が発生し難くなり、泡による排水性等の不具合を防ぐことができる。

図面の簡単な説明

図1 A、図1 B及び図1 Cは、本発明に係るステンレス鋼材製セパレータの不働態化処理方法を示す説明図であり、図1 Aは工程図、図1 B及び図1 Cは各工程でのセパレータの断面図である。

図2は、本発明に係る不働態化処理方法を実施したステンレス鋼材を含む試料による腐食試験の結果を示す第1グラフである。

図3は、本発明に係る不働態化処理方法を実施したステンレス鋼材を含む試料による腐食試験の結果を示す第2グラフである。

図4は、本発明に係る不働態化処理方法を実施したステンレス鋼材を含む試料による腐食試験の結果を示す第3グラフである。

図5は、本発明に係る不働態化処理方法のエアバブリング効果及び加熱乾燥効果を確認するステンレス鋼材の腐食試験の結果を示す第4グラフである。

図6は、本発明に係る不働態化処理方法を実施したステンレス鋼材を含む試料による腐食試験の結果を示す第5グラフである。

図7は、本発明に係る不働態化処理方法のバブリング及びpH緩衝液の作用を示す第6グラフである。

図8 A、図8 B及び図8 Cは、本発明に係るステンレス鋼製セパレータの製造方法を示す説明図であり、図8 Aは工程図、図8 B及び図8 Cは各工程でのセパレータ素材の断面図である。

図9は、ステンレス鋼製セパレータの製造方法を比較する説明図である。

図 1 0 A 及び図 1 0 B は、本発明に係るステンレス鋼製セパレータの製造方法におけるスプレー洗浄の効果を確認する第 1 実験例を示す説明図であり、図 1 0 A は試料作成及び効果確認のフロー図、図 1 0 B は比較のためのグラフである。

図 1 1 A 及び図 1 1 B は、本発明に係るステンレス鋼製セパレータの製造方法におけるスプレー洗浄の洗浄時間を確認する第 2 実験例を示す説明図であり、図 1 1 A は試料作成及び効果確認のフロー図、図 1 1 B は比較のためのグラフである。

図 1 2 A 及び図 1 2 B は、本発明に係るステンレス鋼製セパレータの製造方法におけるスプレー水洗の水洗時間を確認する第 3 実験例を示す説明図であり、図 1 2 A は試料作成及び効果確認のフロー図、図 1 2 B は比較のためのグラフである。

図 1 3 は、本発明に係るステンレス鋼製セパレータの製造方法におけるスプレーによる不動態化処理の効果を確認する第 4 実験例を示すグラフである。

図 1 4 は、本発明に係るステンレス鋼製セパレータの製造方法におけるスプレーによる不動態化処理品の貫通抵抗を確認する第 5 実験例を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

図 1 A ではセパレータの不動態化処理方法を順に説明する。なお、S T × × はステップ番号を示す（以下同じ）。

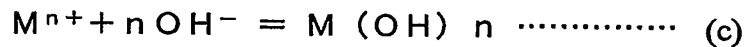
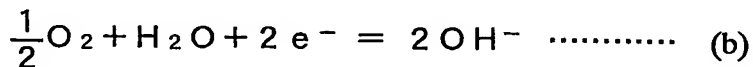
S T 0 1 …ステンレス鋼材をプレス成形した複数のプレス成形素材 1 1 を準備する。

プレス成形は、最終工程でできたセパレータを燃料電池に組込んだときに、燃料電池に燃料ガスや酸化剤ガスを供給したり、生成した水を排出するための溝等を形成するために行う。

S T 0 2 …NaOH を蒸留水（精製水）に溶解させた処理液 1 2（pH 9 ～ 1 2、濃度 0. 0 0 0 0 4 ～ 0. 0 8 w t %）を満たした処理槽 1 3 に複数のプレス成形素材 1 1 を浸漬する。処理液 1 2 の温度は 4 0 ～ 6 0 °C、浸漬時間は 1 0 分であり、エアバブリングを実施した。エアバブリング量は 1 0 0 0 ～ 2 0 0 0 c m³/m i n である（以下同じ）。

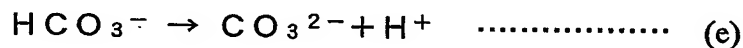
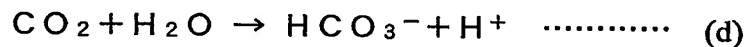
エアバブリングとは、処理液 1 2 の溶存酸素量を増加させて水酸化物形成を促進させるために処理液 1 2 中に空気を吹き込むことをいう。このようなエアバブリングによる水酸化物形成の促進のメカニズムは次のように推定される。

処理液 1 2 中では以下に示す反応が進行する。



式 (a) では金属 M がイオン化し、エアバブリングによって、式 (b) に示すように、酸素から $O H^{-}$ が生成される。この結果、処理液 1 2 中の $O H^{-}$ が増加し、式 (c) に示すように、金属イオンと増加した $O H^{-}$ とから水酸化物の生成が促進される。

また処理液 1 2 中では、エアバブリングによって以下に示す反応も進行する。



式 (d) に示すように、二酸化炭素と水とから H^{+} が生成され、更に式 (e) に示すように、 $H C O_3^{-}$ から H^{+} が生成され、 H^{+} が増加するために処理液 1 2 の pH は低下することになる。

しかし、処理液 1 2 に pH 緩衝液として予め、例えば $N a_2 C O_3$ ($C O_3^{2-}$ が共役塩基となる。) を添加するため、処理液 1 2 の pH の低下を抑えることができる。

S T 0 3 …蒸留水 (精製水) 1 4 を満たした水槽 1 6 に S T 0 2 にて不働態皮膜を形成した皮膜形成材 1 7 を浸し、水洗する。

S T 0 4 …水洗後の皮膜形成材 1 7 を加熱乾燥機 1 8 内で加熱乾燥させる。加熱温度は 1 0 0 ~ 2 0 0 °C、加熱乾燥時間は 1 0 分である。

皮膜形成材 17 を乾燥後に、セパレータができる。

図 1 B において、プレス成形素材 11 は、母材 22 と、この母材 22 の表層部にできた変質層 23 とからなる。なお、24 は母材 22 に含まれる導電物である。

変質層 23 は、プレス成形前のステンレス鋼材の圧延工程によって形成されるものであり、酸化物や、ステンレス鋼板に含まれていた金属間化合物が砕かれて粒径の小さくなったもの等からなる。

図 1 C は、処理液 12（図 1 A 参照）による不働態化処理によって皮膜形成材 17 の母材 22 の表層部に不働態皮膜 26 が形成されたことを示す。

図 2 では、図 1 A に示した工程における S T 0 2 の不働態化処理工程での N a O H 水溶液の p H を変化させてそれぞれ不働態皮膜を形成した試験片（セパレータに相当するもので、S T 0 4 で加熱乾燥後のものである。）の腐食電流密度を測定したデータを示す。腐食電流密度が小さければ、腐食し難いことを意味する。グラフの縦軸は腐食電流密度（単位は $\mu A / c m^2$ ）、横軸は N a O H 水溶液の p H を表す。また、破線は従来の硝酸を処理液として不働態皮膜を形成した試験片の腐食電流密度（ $3.6 \mu A / c m^2$ ）である（以下同じ）。

以下に腐食試験条件を示す。

・腐食試験条件

試験溶液：硫酸水溶液（p H 3、濃度 0.005%、温度 90℃）

試験片電位：638.8 mV 一定（飽和甘こう電極（S C E）を基準に設定）

以下、「638.8 mV v s. S C E」と記載する。

試験方法：上記試験片電位を 30 分間保持後に腐食電流密度を測定

この試験条件は、以降に示す腐食試験に共通のものである。

N a O H 水溶液の p H による腐食電流密度の変化を見てみると、N a O H 水溶液の p H が 7 及び 8 では、腐食電流密度が $4 \mu A / c m^2$ を越え、N a O H 水溶液の p H が 9 ~ 12 では腐食電流密度が硝酸で処理したものとほぼ同等の値であり、N a O H 水溶液の p H が 13 になると、腐食電流密度は硝酸で処理したものよりも大きくなる。

従って、N a O H 水溶液の p H は 9 ~ 12 が望ましい。

図 3 では、図 1 A に示した工程における S T 0 4 の加熱乾燥工程での加熱温度

を変化させてそれぞれ不動態皮膜を形成した試験片の腐食電流密度を測定したデータを示す。加熱時間はどの加熱温度でも10分である。グラフの縦軸は腐食電流密度（単位は $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）、横軸は加熱温度（単位は $^{\circ}\text{C}$ ）を表す。また、破線で示した従来の硝酸を処理液として不動態皮膜を形成した試験片の腐食電流密度は、約 210°C 以下ではほぼ $3.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、この温度を越えると、急激に大きくなる。

図1Aに示した実施の形態の不動態化処理による試験片の腐食電流密度は、硝酸を処理液としたものに対して、 100°C 未満では大きく、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ではほぼ同等であり、 200°C を越えると大きくなる。

従って、加熱温度は $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ が望ましい。

図4では、図1Aに示した工程に基づき不動態皮膜を形成した試験片を4種用意し、腐食電流密度を測定したデータを示す。縦軸は腐食電流密度（単位は $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）である。試料は以下の通りである。

・ 試料

試料A：不動態化処理及び加熱乾燥は行わない

試料B：不動態化処理は行わず、加熱乾燥として 100°C で10min行う

試料C：不動態化処理としてpH10、 50°C のNaOH水溶液で10min浸漬を行い、加熱乾燥は行わない

試料D：不動態化処理としてpH10、 50°C のNaOH水溶液で10min浸漬を行い、加熱乾燥として 100°C で10min行う

試料Aと試料Bとで比較すると、試料Bの腐食電流密度が小さい。即ち、これらの腐食電流密度の差が加熱乾燥（ 100°C 、10min）の効果である。

また、試料Aと試料Cとで比較すると、試料Cの腐食電流密度が小さい。即ち、これらの腐食電流密度の差が不動態化処理（pH10、 50°C 、10min）の効果である。

試料Dでは、試料B及び試料Cよりも更に腐食電流密度は小さくなり、硝酸で処理したものとほぼ同等の値になる。

また、以下の表に示す浸漬試験及び腐食耐久試験を実施した。

表 1

| 不動態化処理条件 | | | | | | | | | | 浸漬試験 | 腐食耐久試験 | | |
|----------|---------|----|-----------|---------|-----------|---------------|---------|-----------|----------------|---|--------|------|------|
| 試料 | 処理液 | | | | 浸漬 | エア パブリッシング | 加熱乾燥 | | 錆の 発生 有無 | 腐食電流 密度 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | | | |
| | 内容 | pH | 濃度 wt% | 温度 ℃ | 時間 min | | 温度 ℃ | 時間 min | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例1 | NaOH水溶液 | | | | 10 | 0.0004 | 50 | 10 | 110 | 10 | 無 | 0.1 | |
| 比較例1 | NaOH水溶液 | | | | 10 | 0.0004 | 50 | 10 | — | — | — | 0.14 | |
| 比較例2 | 硝酸水溶液 | | | | — | 50 | 50 | 10 | — | 室温 | — | 無 | 0.15 |

浸漬試験は、図1Aの工程で不動態皮膜を形成した試験片を実施例1とし、他に比較例2を準備して、それぞれを酸に長時間浸漬させて錆が発生するかどうかを

確認するものであり、以下の条件で行った。

・浸漬試験条件

試験溶液：pH 3、90℃の硫酸水溶液

浸漬時間：連続2200時間

腐食耐久試験は、図1Aの工程で不働態皮膜を形成した試験片（実施例1）と比較例1を準備してそれぞれを、酸中に長時間浸漬させるとともに所定の電位を印可して所定時間の後に腐食電流密度を測定するものであり、以下の条件で行った。

・腐食耐久試験条件

試験溶液：pH 3、90℃の硫酸水溶液

試験片電位：638.8mV vs. SCE

電位印可時間：連続500時間

実施例1は、不働態処理条件として、処理液がpH10、濃度0.0004wt%、温度50℃のNaOH水溶液であり、浸漬時間は10min、エアバブリングを実施し、加熱乾燥の温度は110℃、時間は10minであった。

結果としては、浸漬試験での錆の発生は無く、腐食耐久試験での腐食電流密度は $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

比較例1は、不働態化処理条件として、処理液がpH10、濃度0.0004wt%、温度50℃のNaOH水溶液であり、浸漬時間は10min、エアバブリングを実施し、加熱乾燥は行わなかった。

この結果、腐食耐久試験での腐食電流密度は $0.14\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

比較例2は、不働態化処理条件として、処理液が濃度50wt%、温度50℃の硝酸水溶液であり、浸漬時間は10min、エアバブリングは実施せず、乾燥は室温で行った。

この結果、浸漬試験での錆の発生は無く、腐食耐久試験での腐食電流密度は $0.15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

このように、本発明の不働態化処理条件（実施例1）は、従来行っていた硝酸による不働態化処理条件（比較例2）と同等な耐食性を有する不働態皮膜を形成することができる。

図 5 では、図 1 A に示した工程に基づき不動態皮膜を形成した試験片を 4 種、不動態皮膜を形成しない試験片を 1 種用意し、腐食電流密度を測定したデータを示す。縦軸は腐食電流密度（単位は $\mu A / cm^2$ ）である。試料は以下の通りである。

・ 試料

試料 E：エアバブリング及び加熱乾燥（温度は $110^{\circ}C$ 、時間は $10min$ （この温度、時間はこの試験の他の試料でも同じ））を行う

試料 F：エアバブリングは行わず、加熱乾燥を行う

試料 G：エアバブリングを行い、加熱乾燥は行わない

試料 H：エアバブリング、加熱乾燥は共に行わない

試料 J：未処理、即ち、アルカリ処理液への浸漬は未実施で、不動態皮膜を形成しない

試料 E と試料 F とで比較すると、加熱乾燥を行った場合に、エアバブリングを行った試料 E の方が腐食電流密度は小さい。

また、試料 G と試料 H とで比較すると、両試料共に加熱乾燥を行わず、試料 G では、試料 H に対して、バブリングを行うことでアルカリ処理液中の溶存酸素量が $1000cm^3$ 当たり $3.8 \sim 4.4mg$ から $7.6 \sim 8.0mg$ というように約 2 倍に増加し、試料 G の方が腐食電流密度は小さくなる。

以上の試料 E と試料 F との腐食電流密度の差、及び試料 G と試料 H との腐食電流密度の差がバブリングの効果であり、試料 E では、硝酸で処理したものとほぼ同等の腐食電流密度になる。

また、試料 E と試料 G との比較から、エアバブリングを行った場合に、加熱乾燥を行った試料 E の方が腐食電流密度は小さく、加熱乾燥の効果は大きい。また、試料 F と試料 H との比較から、エアバブリングを行わなかった場合に、試料 F の方が腐食電流密度は小さく、やはり加熱乾燥の効果は大きい。

更に、試料 H と試料 J との比較から、アルカリ処理液による浸漬の効果、即ち不動態皮膜の耐食性の効果が分かる。

図 6 では、図 1 A に示した工程における S T O 2 の不動態化処理工程でのアルカリ処理液、即ち $NaOH$ 水溶液への浸漬時間を変化させてそれぞれ不動態皮膜

を形成した試験片の腐食電流密度を測定したデータを示し、実線はエアバブリングを行ったもの、破線はエアバブリングを行わなかったものを示す。グラフの縦軸は腐食電流密度（単位は $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）、横軸はアルカリ処理液浸漬時間（単位は min ）を表す。

エアバブリングを行わない場合には、従来の硝酸を処理液としたときの腐食電流密度 $3.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達するまでに 15min 必要とするが、エアバブリングを行った場合は、 10min で $3.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達する。これが、本発明のアルカリ処理液浸漬時間 10min の根拠である。

このように、エアバブリングを行うことによってアルカリ処理液浸漬時間、即ち不働態化処理工程に要する時間を短縮することができ、セパレータの生産性を高めることができる。

図7では、図1Aに示した工程におけるST02の不働態化処理工程で、不働態化処理を行う処理液を変化させ、それぞれの処理液についてバブリングを行いながら所定時間毎に pH を測定した。グラフの縦軸は処理液 pH 、横軸はバブリング時間（単位は min ）を表す。各処理液の成分は以下の通りである。

・ 処理液

処理液L：1.1wt%の Na_2CO_3 水溶液

処理液M：0.00002wt%の NaOH 水溶液に0.55wt%の Na_2CO_3 水溶液を添加

処理液N：0.0003wt%の NaOH 水溶液に0.11wt%の Na_2CO_3 水溶液を添加

処理液P：0.003wt%の NaOH 水溶液に0.011wt%の Na_2CO_3 水溶液を添加

処理液Q：0.0005wt%の NaOH 水溶液

処理液Qでは、 NaOH 水溶液のみのために、バブリングを続けるにつれて次第に処理液の pH が大きく低下する。

処理液M、N、Pでは、バブリングを続けると、 Na_2CO_3 水溶液の濃度が高いものほど処理液の pH の低下度合いは小さく、処理液Mではほぼ横ばいになる。

処理液 L では、他の処理液よりも Na_2CO_3 水溶液の濃度が高いために pH の低下度合いは最も小さい、即ち、処理液 L での pH 緩衝効果が最も大きい。

このように、エアバブリングを行う場合に、pH 緩衝液の添加又は pH 緩衝作用を備えるアルカリ性溶液を使用すれば、pH 低下を抑えることができ、不動態皮膜の品質を安定させることができる。

更に、pH 緩衝液である Na_2CO_3 水溶液の耐食性への影響を確認するために、以下の腐食試験を実施した。

表 2-

| 処理液 | NaOH wt% | Na_2CO_3 wt% | pH | 腐食電流密度 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |
|-----|-------------|---------------------------------|-------|-------------------------------------|
| S | 0.0004 | 0 | 10.84 | 3.6 |
| T | 0 | 1.1 | 11.01 | 3.6 |
| U | 0.0003 | 0.11 | 10.81 | 3.5 |
| V | 0.0003 | 0.33 | 10.92 | 3.6 |
| W | 0.00002 | 0.53 | 10.99 | 3.7 |

腐食試験は、図 1 A の工程における S T O 2 の不動態化処理工程で処理液を変化させてそれぞれの処理液で試験片に不動態皮膜を形成し、各試験片の腐食電流密度を測定した。

不動態化処理時の処理液温度は 50°C 、浸漬時間は 10 min、エアバブリン

グによる処理液中の溶存酸素量は $7.0 \sim 7.9 \text{ mg} / 1000 \text{ cm}^3$ 、不動態化処理後は 110°C 、 10 min の加熱乾燥を行った。腐食試験条件は図2の場合と同一である。

処理液Sは、 $0.0004 \text{ wt}\%$ の NaOH 水溶液で、 $\text{pH} 10.84$ であった。結果としては、腐食電流密度は $3.6 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ であった。

処理液Tは、 $1.1 \text{ wt}\%$ の Na_2CO_3 水溶液で、 $\text{pH} 11.01$ であった。結果としては、腐食電流密度は $3.6 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ であった。

処理液Uは、 $0.0003 \text{ wt}\%$ の NaOH 水溶液に $0.11 \text{ wt}\%$ の Na_2CO_3 水溶液を添加したのもで、 $\text{pH} 10.81$ であった。結果としては、腐食電流密度は $3.5 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ であった。

処理液Vは、 $0.0003 \text{ wt}\%$ の NaOH 水溶液に $0.33 \text{ wt}\%$ の Na_2CO_3 水溶液を添加したもので、 $\text{pH} 10.92$ であった。結果としては、腐食電流密度は $3.6 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ であった。

処理液Wは、組成が $0.00002 \text{ wt}\%$ の NaOH 水溶液に $0.53 \text{ wt}\%$ の Na_2CO_3 水溶液を添加したもので、 $\text{pH} 10.99$ であった。結果としては、腐食電流密度は $3.7 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ であった。

このように、アルカリ性溶液に pH 緩衝液である Na_2CO_3 水溶液を添加する、又はアルカリ性を示す pH 緩衝液 Na_2CO_3 水溶液を用いても、耐食性への影響はない。

尚、本発明のアルカリ性溶液としては、 NaOH 水溶液に限らず、 Na_2CO_3 （炭酸ナトリウム）、 NaH_2PO_4 （リン酸2水素ナトリウム）、 Na_2HPO_4 （リン酸水素2ナトリウム）、 Na_3PO_4 （リン酸3ナトリウム）、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ （ピロリン酸ナトリウム）、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ （水ガラス（ケイ酸ナトリウム））、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ （四ホウ酸ナトリウム）、 KOH （水酸化カリウム）、 K_2CO_3 （炭酸カリウム）、 KH_2PO_4 （リン酸2水素カリウム）、 K_2HPO_4 （リン酸水素2カリウム）、 K_3PO_4 （リン酸3カリウム）、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ （ピロリン酸カリウム）、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ （四ホウ酸カリウム）の各水溶液でも差し支えない。

また、本発明の pH 緩衝液としては、 Na_2CO_3 に限らず、ホウ砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、アミノ酸、アラニン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グ

リシン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリンでもよい。

更に、本発明では、水酸化物形成促進のためにエアバブリングを実施したが、これに限らず、シャワーリング（アルカリ性溶液をシャワー状に処理槽に注ぐこと）を実施してアルカリ性溶液により多くの酸素を溶解させてもよい。

図 8 A においてセパレータの製造方法を順に説明する。

（A）ステンレス鋼製薄板 10 をプレス型 31（詳しくは、上型 32 及び下型 33 である。）でプレス成形して、複数のプレス成形素材 11 を造る。

（B）プレス成形素材 11 を洗浄する。詳しくは、ステンレス鋼製薄板 10 をプレス成形する際にステンレス鋼製薄板 10 とプレス型 31 との潤滑を良くするために塗布した油脂がプレス成形素材 11 に付着しているので、洗浄液（詳細は後述する。）をプレス成形素材 11 にスプレー装置 36 でスプレーして油脂を除去（脱脂）し、次に、水（詳細は後述する。）をプレス成形素材 11 に別のスプレー装置でスプレーしてプレス成形素材 11 に付着した洗浄液を除去（水洗）する。

（C）プレス成形素材 11 に不働態化処理用アルカリ性溶液（以下、単に「不働態化処理液」と記す。）をスプレー装置 38 でスプレーして不働態化処理し、プレス成形素材 11 に不働態皮膜を形成する。

このとき、スプレーによって不働態化処理液中に酸素が溶解し、不働態化処理液中の溶存酸素量が増加するため、水酸化物形成が促進する。例えば、Fe, Cr, Ni の水酸化物及び酸化物成分を有する不働態皮膜が形成されると、セパレータを燃料電池に組込んだ場合、燃料電池の発電中に電極周囲が酸性雰囲気になっても、酸による腐食を抑制することができ、安定した発電を長期に亘って維持することができる。水酸化物形成の促進のメカニズムは前述の通りである。

（D）不働態皮膜を形成して出来た皮膜形成材 17 には不働態化処理液が付着しているので、皮膜形成材 17 に水を別のスプレー装置でスプレーして皮膜形成材 17 を水洗する。

（E）皮膜形成材 17 を加熱乾燥機 18 内で加熱乾燥させる。皮膜形成材 17 を乾燥させると、セパレータが出来る。

図 8 B において、プレス成形素材 1 1 は、母材 2 2 と、この母材 2 2 に含まれる導電物 2 4（例えば、 Cr_2B ）とからなり、導電物 2 4 を母材 2 2 の表面から頭出しさせたものである。

図 8 C は、不働態化処理によって、皮膜形成材 1 7 の母材 2 2 の表層部に不働態皮膜 2 6 を形成したことを示す。導電物 2 4 は、不働態被膜 2 6 から突出した状態（即ち、頭出しした状態）にある。

図 9 ではステンレス鋼材の脱脂から加熱乾燥までを実施例（本実施形態）と比較例とで比較した。実施例については、図 1 の内容を詳細に説明する。上段は実施例、下段は比較例を示す。図中の S T X X X はステップ番号を示す。

まず、実施例についてステップ毎に説明する。

S T 1 1 …スプレー脱脂を行う。即ち、前述の洗浄液としての 60°C の洗浄用アルカリ性溶液をプレス成形素材に 1 kg f / cm^2 の圧力でスプレーして脱脂する。このときの所要時間は 1 分、使用液量は 10 L （リットル）である（単位時間当たりのスプレー量は 10 L / 分 である。以下実施例において同じ。）。

洗浄用アルカリ性溶液とは、炭酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩のアルカリ性塩（主にナトリウム塩）に界面活性剤（ポリオキシエチレン＝アルキルエーテル C 1 2 - 1 5）を加えた洗剤（商品名：パクナ・スプレー 5 0 - N、メーカー名：ユケン工業（株））である。

S T 1 2 …スプレー水洗 W 1 を行う。即ち、プレス成形素材に付着した洗浄用アルカリ性溶液を除去するために、洗浄水としての水道水又は工業用水をプレス成形素材にスプレーして水洗する。このときの所要時間は 0. 2 5 分、使用液量は $2. 5\text{ L}$ である。

S T 1 3 …スプレー水洗 W 2 を行う。即ち、プレス成形素材に付着した水道水又は工業用水を除去するために、イオン交換水をプレス成形素材にスプレーして水洗する。このときの所要時間は 0. 2 5 分、使用液量は $2. 5\text{ L}$ である。上記したスプレー水洗 W 1 とスプレー水洗 W 2 とを設けたのは、イオン交換水よりも安価な水道水又は工業用水を使用することでコストを低減し、次に、イオン交換水を使用することで、水道水又は工業用水に含まれる塩素成分を除去するためである。塩素成分は不働態化反応を妨げる。

ST14…スプレー不働態化処理を行う。即ち、不働態化処理液としてNaOH水溶液（pH9～12、40～60℃）をプレス成形素材にスプレーして不働態化処理を行う。このときの所要時間は10分である。

ST15…スプレー水洗W3を行う。即ち、皮膜形成材に付着した不働態化処理液を除去するために、イオン交換水を皮膜形成材にスプレーして水洗する。このときの所要時間は0.5分、使用液量は5Lである。

ST16…100～200℃で皮膜形成材の加熱乾燥を行う。このときの所要時間は10分である。

以上より、実施例の脱脂から加熱乾燥までの所要時間の合計は22分となる。また、スプレー脱脂及びスプレー水洗W1～スプレー水洗W3での使用液量の合計は20Lとなる。

次に、比較例についてステップ毎に説明する。

ST101…超音波脱脂を行う。即ち、洗浄用アルカリ性溶液によりプレス成形素材の超音波脱脂を行う。このときの所要時間は5分、使用液量は150Lである（浸漬法はオーバーフロー式であり、単位時間当たりのオーバーフロー量は30L/分である。以下比較例において同じ。）。

ST102…浸漬脱脂を行う。即ち、プレス成形素材を洗浄用アルカリ性溶液に浸漬し、脱脂する。このときの所要時間は5分、使用液量は150Lである。

ST103…浸漬水洗W1を行う。即ち、プレス成形素材を水道水に浸漬し、水洗する。このときの所要時間は1分、使用液量は30Lである。

ST104…浸漬水洗W2を行う。即ち、プレス成形素材をイオン交換水に浸漬し、水洗する。このときの所要時間は1分、使用液量は30Lである。

ST105…浸漬不働態化処理を行う。即ち、プレス成形素材を不働態化処理用アルカリ性溶液に浸漬し、不働態化処理を実施する。このときの所要時間は10分である。

ST106…浸漬水洗W3を行う。即ち、皮膜形成材をイオン交換水に浸漬し、水洗する。このときの所要時間は6分、使用液量は180Lである。

ST107…皮膜形成材を加熱乾燥する。このときの所要時間は10分である。

以上より、比較例の脱脂から加熱乾燥までの所要時間の合計は38分となる。

また、脱脂及び浸漬水洗W.1～浸漬水洗W.3での使用液量の合計は540Lとなる。

以上の実施例と比較例とから、実施例のスプレー法は、比較例の浸漬法に比べて所要時間で16分短縮し、使用液量で520L低減することができた。

図10A及び図10Bでは、洗浄用アルカリ性溶液を使用して、スプレー洗浄と超音波洗浄・浸漬洗浄とでの洗浄力（脱脂力）の比較を行った。

図10Aにおいて、試料作成及び効果確認の流れをステップ毎に説明する。

ST21…エッチング処理を行い、ステンレス鋼材製の試験片の導電物頭出しを行う。

ST22…試験片に油脂（グリース、工作油及び防錆剤を混合したもの）を塗布する。

上記したグリースとは、商品名：コスモグリースマックスNo. 1、組成：潤滑油基油 約91wt%、増稠剤（リチウム石鹸） 約7wt%、潤滑油添加剤 約2wt%、メーカー名：コスモ石油ルブリカンツ（株）である。

工作油とは、商品名：No. 630 プレス工作油、組成：石油系炭化水素（鉱物油） 約50wt%、塩素系極圧添加剤 10～50wt%、硫黄系極圧添加剤 1～10wt%、メーカー名：日本工作油（株）である。

防錆剤とは、商品名：ノンラスターP30F、組成：防錆添加剤、造膜剤、溶剤、メーカー名：ユシロ化学工業（株）である。

ST23…試験片を前述の洗浄用アルカリ性溶液で洗浄する。

このとき、（1）スプレー洗浄する場合は、溶液温度60℃、洗浄時間1分、スプレー圧力1kgf/cm²であり、（2）超音波洗浄及び浸漬洗浄を行う場合は、超音波洗浄での溶液温度40℃、洗浄時間5分、浸漬洗浄での溶液温度40℃、洗浄時間5分である。

ST24…試験片を水洗する。

ST25…試験片を乾燥させる。

ST26…洗浄の効果を確認するために、試験片をn-ヘキサン溶剤に浸漬し、試験片に残留した油脂分をn-ヘキサン溶剤中に溶解させて抽出する。

ST27…n-ヘキサン溶剤を赤外分光装置で分光分析し、油分量を測定する。

図 1 0 B は図 1 0 A で得られた各試験片の油分量を示すグラフであり、縦軸は試験片に残留した油分量（単位は mg / cm^2 ）、横軸は各洗浄方法を示す。

未洗浄の場合は、油分量は $3.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、超音波洗浄・浸漬洗浄の場合は $0.55 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、スプレー洗浄の場合は $0.15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となり、スプレー洗浄は、超音波洗浄・浸漬洗浄に対して油分量が 73% 少ない。即ち、スプレー洗浄の方が洗浄力（脱脂力）が高い。

図 1 1 A 及び図 1 1 B では、洗浄用アルカリ性溶液を使用して、スプレー洗浄と浸漬洗浄とでの洗浄時間による洗浄力（脱脂力）の比較を行った。

図 1 1 A において、試料作成及び効果確認の流れをステップ毎に説明する。

ST 3 1 …エッチング処理にてステンレス鋼材製の試験片の導電物頭出しを行う。

ST 3 2 …試験片に油脂（図 1 0 で使用したものと同一のものである。）を塗布する。

ST 3 3 …試験片を前述の洗浄用アルカリ性溶液で洗浄（脱脂）する。

このとき、（１）スプレー洗浄する場合は、溶液温度 40°C 、スプレー圧力 $1 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ である。（２）浸漬洗浄する場合は、溶液温度 40°C である。

ST 3 4 …試験片を水洗する。

ST 3 5 …試験片を乾燥させる。

ST 2 6 …洗浄の効果を確認するために、試験片を n -ヘキサン溶剤に浸漬し、試験片に残留した油脂分を n -ヘキサン溶剤中に溶解させて抽出する。

ST 3 7 … n -ヘキサン溶剤を赤外分光装置で分光分析し、試験片に残留した油分量を測定する。

実験は、洗浄時間毎に、上記工程によってスプレー洗浄した試験片及び浸漬洗浄した試験片をそれぞれ作成し、それぞれの試験片の油分量を測定した。

洗浄時間は、0（ゼロ）分（未洗浄）、1分、3分、5分、10分、15分及び20分とした。

図 1 1 B は図 1 1 A で得られた各試験片の油分量と洗浄時間との関係を示すグラフであり、縦軸は油分量（単位は mg / cm^2 ）、横軸は洗浄時間（単位は min ）を表す。

スプレー洗浄では、洗浄前の油分量 3.5 mg/cm^2 から洗浄時間 1 分で 0.14 mg/cm^2 まで急激に減少し、その後はほぼ横ばいとなった。

これに対して、浸漬洗浄では、洗浄前の油分量 3.5 mg/cm^2 が洗浄時間 1 分で 1.0 mg/cm^2 まで少なくなり、その後は時間と共に油分量が低下し、20 後にスプレー洗浄とほぼ同等になった（スプレー洗浄 0.08 mg/cm^2 、浸漬洗浄 0.13 mg/cm^2 ）。

このように、スプレー洗浄では、浸漬洗浄に比べて洗浄時間（脱脂時間）を大幅に短縮することができる。

図 12 では、スプレー水洗と浸漬水洗とでの水洗時間による洗浄力の比較を行った。

図 12 A において、試料作成及び効果確認の流れをステップ毎に説明する。

ST 4 1 …ホウ素を添加したステンレス鋼材製の試験片を準備する。

ST 4 2 …試験片を洗浄用アルカリ性溶液に 3 分間浸漬する。

ST 4 3 …スプレー水洗する場合は、試験片への水のスプレー量を 10 L/分 とする。

ST 4 4 …浸漬水洗する場合は、オーバーフロー式での水量を 10 L/分 とする。

ST 4 5 …試験片をイオン交換水に 60 分間浸漬する。

ST 4 6 …試験片を浸漬しておいたイオン交換水の pH を測定する。

実験は、水洗時間毎に、上記工程によってスプレー水洗した試験片及び浸漬水洗した試験片をそれぞれ作成し、それぞれの試験片をイオン交換水に浸漬した後、pH を測定した。

水洗時間は、15 分、30 分、45 分（スプレー水洗のみ）、60 分及び 120 分とした。

図 12 B は、イオン交換水の pH と水洗時間との関係を示すグラフであり、縦軸は pH、横軸は水洗時間（単位は sec）を表す。

スプレー水洗では、水洗時間 15 分で pH が 7.17 まで低下し、水洗時間が増しても pH はほぼ横ばいとなる。

これに対して浸漬水洗では、水洗時間 15 分で pH が 7.70 までしか低下せ

ず、その後、水洗時間が増すにつれて徐々に低下したが、水洗時間が120分でもスプレー水洗でのpHまでは下がらなかった。

このように、スプレー水洗では、浸漬水洗に比べて短時間でpHを低下させることができる、即ち、短時間の水洗が可能になる。

図13では、スプレーによる不働態化処理と浸漬による不働態化処理とでそれぞれ処理時間毎に不働態皮膜を形成した試験片（最終的に加熱乾燥まで行ったものである。）の腐食電流密度を測定し、比較した。試験片は処理条件毎に3個ずつ用意して腐食電流密度を測定し、3個の平均をグラフにプロットした。グラフの縦軸は腐食電流密度（単位は $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）、横軸は不働態化処理の処理時間（単位はmin）を表す。また、破線は腐食電流密度の要件値（ $5.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）である。

以下に腐食実験条件を示す。

・腐食実験条件

試験溶液 : 硫酸水溶液（pH3、濃度0.005%、温度90℃）

試験片電位 : 638.8mV一定（飽和甘こう電極（SCE）を基準に設定）

以下、「638.8mV vs. SCE」と記載する。

試験方法 : 上記試験片電位を30分間保持後に腐食電流密度を測定

不働態化処理条件を以下に示す。

・スプレー法

処理液 : NaOH水溶液（pH10.7~11、温度60℃）

スプレー量 : 100L/分

スプレー時間 : 10分

加熱乾燥 : 110℃、10分

・浸漬法

処理液 : NaOH水溶液（pH10.8、温度50℃）

浸漬時間 : 10分

加熱乾燥 : 110℃、10分

腐食電流密度は、各処理時間共に、スプレー法と浸漬法とで同等な値となった。即ち、スプレー法と浸漬法とでは、共に3分以上で要件値以下となり、スプレー

法と浸漬法とでは処理時間の差は無かった。

図 1 4 では、スプレー法にて製造したセパレータと浸漬法にて製造したセパレータによる貫通抵抗（接触抵抗）を測定し、比較した。グラフの縦軸は貫通抵抗（単位は $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）、横軸は貫通抵抗を測定するときの 2 つの条件を表す。

貫通抵抗を測定するときの条件とは、一つは、セパレータ 2 枚を接触させてセパレータ間の貫通抵抗を測定したもの、他の一つは、2 枚のセパレータ間に電極となるカーボンペーパーを 1 枚挟んでセパレータ間（ここでは、セパレータ・電極間と記載した。）の貫通抵抗を測定したものである。貫通抵抗測定時のセパレータ間の面圧については、面圧を次第に大きくしたときに貫通抵抗が安定したときのものである。

不働態化処理条件を以下に示す。

・スプレー法

処理液 : NaOH 水溶液（ pH 10.7～11、温度 60°C ）

スプレー量 : $100\text{L}/\text{分}$

スプレー時間 : 10分

加熱乾燥 : 110°C 、 10分

・浸漬法

処理液 : NaOH 水溶液（ pH 10.8、温度 50°C ）

浸漬時間 : 10分

加熱乾燥 : 110°C 、 10分

セパレータ間の貫通抵抗及びセパレータ・電極間の貫通抵抗は、それぞれスプレー法と浸漬法とで同等となり、セパレータ・電極間の貫通抵抗は、目標値 $20.5\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ を下回った。

尚、本発明では、不働態化処理用アルカリ性溶液をシャワーすることで水酸化物形成を促進させたが、不働態化処理用アルカリ性溶液のシャワーに加え、不働態化処理用アルカリ性溶液を蓄えておくタンク内にエアを吹き込むこと（即ち、エアバルブリングである。）で水酸化物形成を更に促進させてもよい。

- 25 -

本発明においては、ステンレス鋼材を、40～60℃で且つpH9～12のアルカリ性溶液に浸漬することでステンレス鋼材の表層部に不働態皮膜を形成するために、ステンレス鋼材からの金属イオンの溶出がなく、単一の溶液への浸漬のみで不働態化処理を行えて、廃液処理を含めコスト低減が図れる。また一方で、脱脂等の洗浄、不働態化処理をスプレーで行うことにより、処理の迅速化が図れる。従って、本発明は燃料電池の製造に有用である。

請 求 の 範 囲

1. ステンレス鋼材を、40～60℃で且つpH9～12のアルカリ性溶液に浸漬することで、前記ステンレス鋼材の表層部に不働態皮膜を形成することを特徴としたステンレス鋼材の不働態化処理方法。

2. 前記アルカリ性溶液にpH緩衝液を添加する、又はアルカリ性溶液自体にpH緩衝作用を備え、このアルカリ性溶液にエアバブリングを行うことで、アルカリ性溶液中の溶存酸素量の増加によって不働態皮膜を構成する水酸化物の形成を促進させ、且つアルカリ性溶液中に溶解する二酸化炭素によってpHが低下するのを抑えることを特徴とする請求項1に記載のステンレス鋼材の不働態化処理方法。

3. 前記浸漬工程を終えたステンレス鋼材を、100～200℃に保って乾燥させることを特徴とする請求項1に記載のステンレス鋼材の不働態化処理方法。

4. 前記ステンレス鋼材は燃料電池用セパレータであることを特徴とする請求項3に記載のステンレス鋼材の不働態化処理方法。

5. ステンレス鋼製薄板に潤滑剤を塗布してガス流路及び冷却水流路をプレス成形する工程と、

洗浄用アルカリ性溶液をプレス成形した後の前記ステンレス鋼製薄板にスプレーすることによりステンレス鋼製薄板に付着した前記潤滑剤を除去する工程と、

洗浄水を前記ステンレス鋼製薄板にスプレーすることによりステンレス鋼製薄板に付着した前記洗浄用アルカリ性溶液を除去する工程と、

イオン交換水を前記ステンレス鋼製薄板にスプレーすることによりステンレス鋼製薄板に残留する前記洗浄水を除去する工程と、

前記ステンレス鋼製薄板を不働態化処理するために不働態化処理用アルカリ性溶液を前記ステンレス鋼製薄板にスプレーする工程と、

イオン交換水を前記ステンレス鋼製薄板にスプレーすることによりステンレス鋼製薄板に付着した前記不働態化処理用アルカリ性溶液を除去する工程と、

前記ステンレス鋼製薄板を加熱乾燥する工程と、
から構成したことを特徴とする燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方

法。

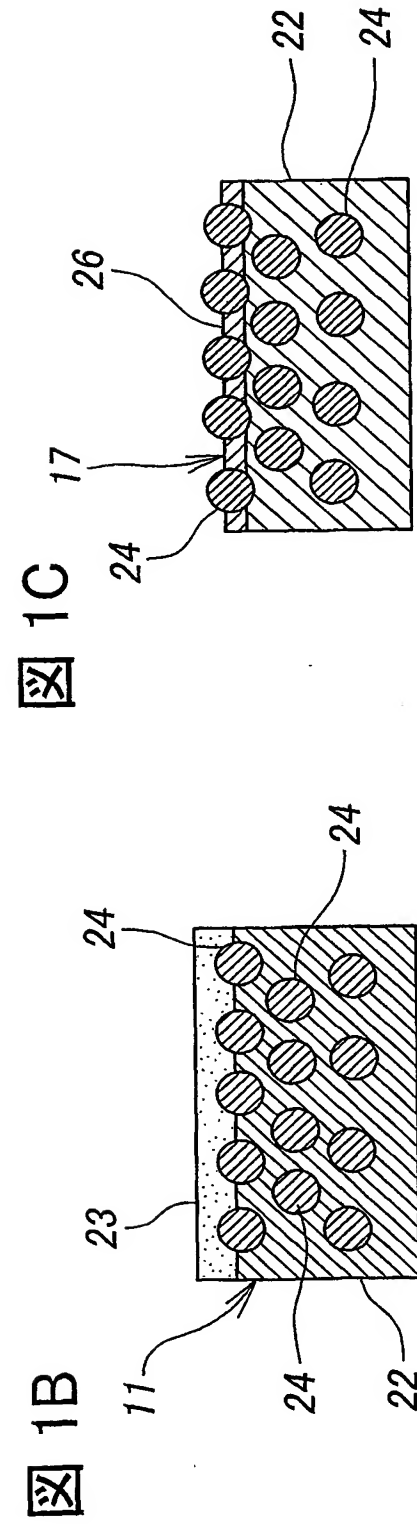
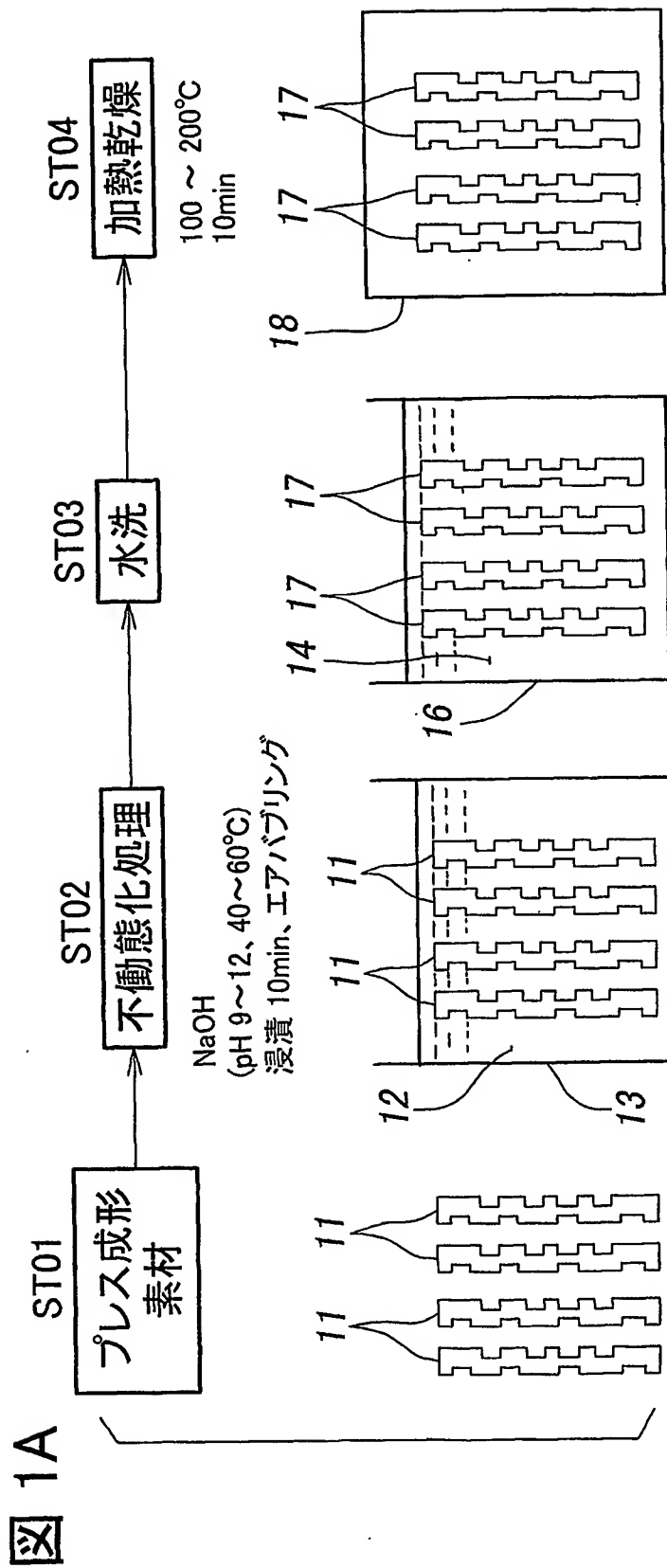
6. 前記不働態化处理用アルカリ性溶液は、 pH 9 ~ 12 で且つ 40 ~ 60℃とした溶液であることを特徴とする請求項 5 に記載の燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方法。

7. 前記不働態化处理用アルカリ性溶液は、 pH 緩衝液を添加した溶液であることを特徴とする請求項 6 に記載の燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方法。

8. 前記加熱乾燥処理は、100 ~ 200℃にて行うことを特徴とする請求項 5 に記載の燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方法。

9. 前記洗浄用アルカリ性溶液は、塩基性塩に界面活性剤を添加した溶液であることを特徴とする請求項 5 に記載の燃料電池用ステンレス鋼製セパレータの製造方法。

1/13



2/13

図 2

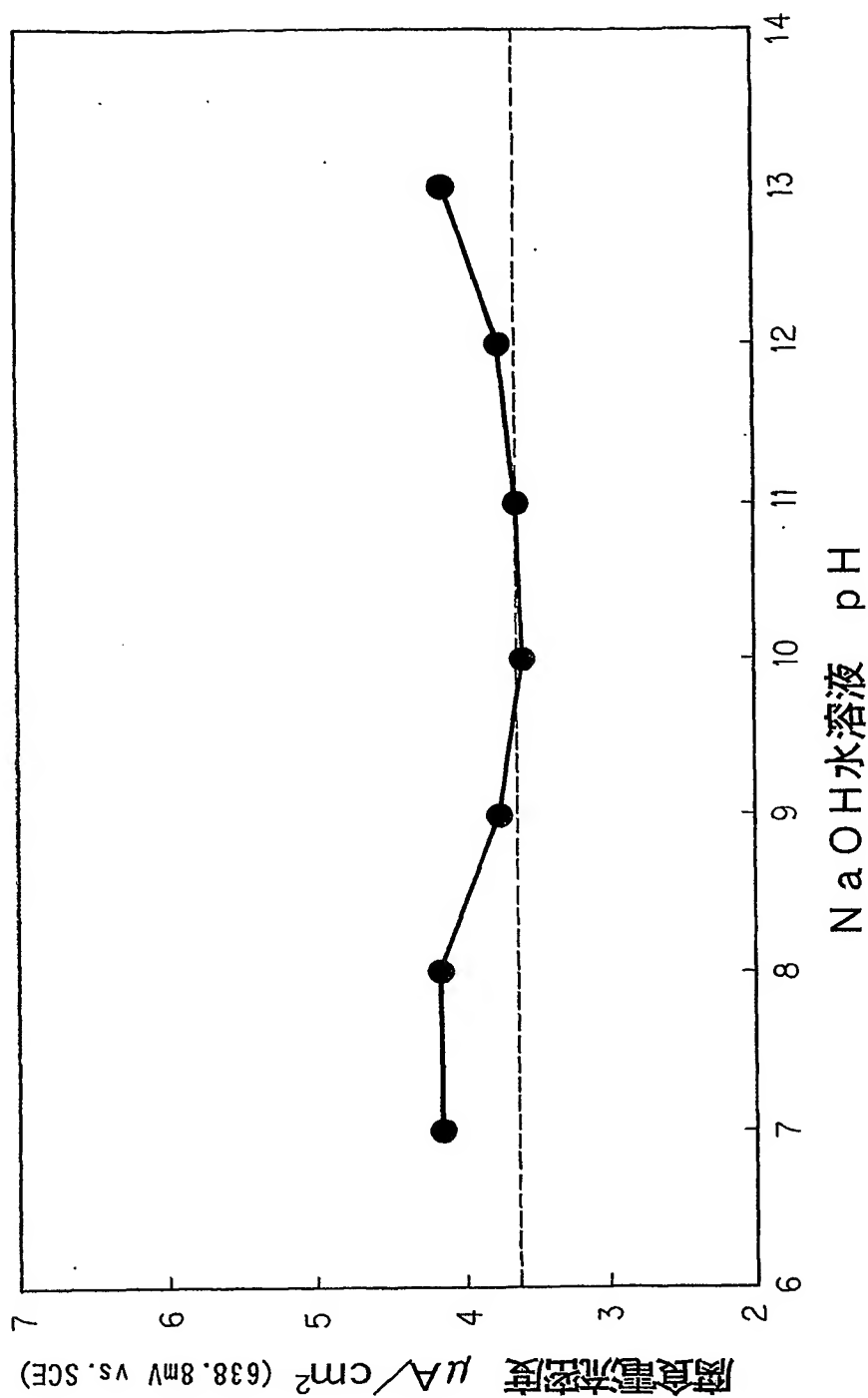


図 3

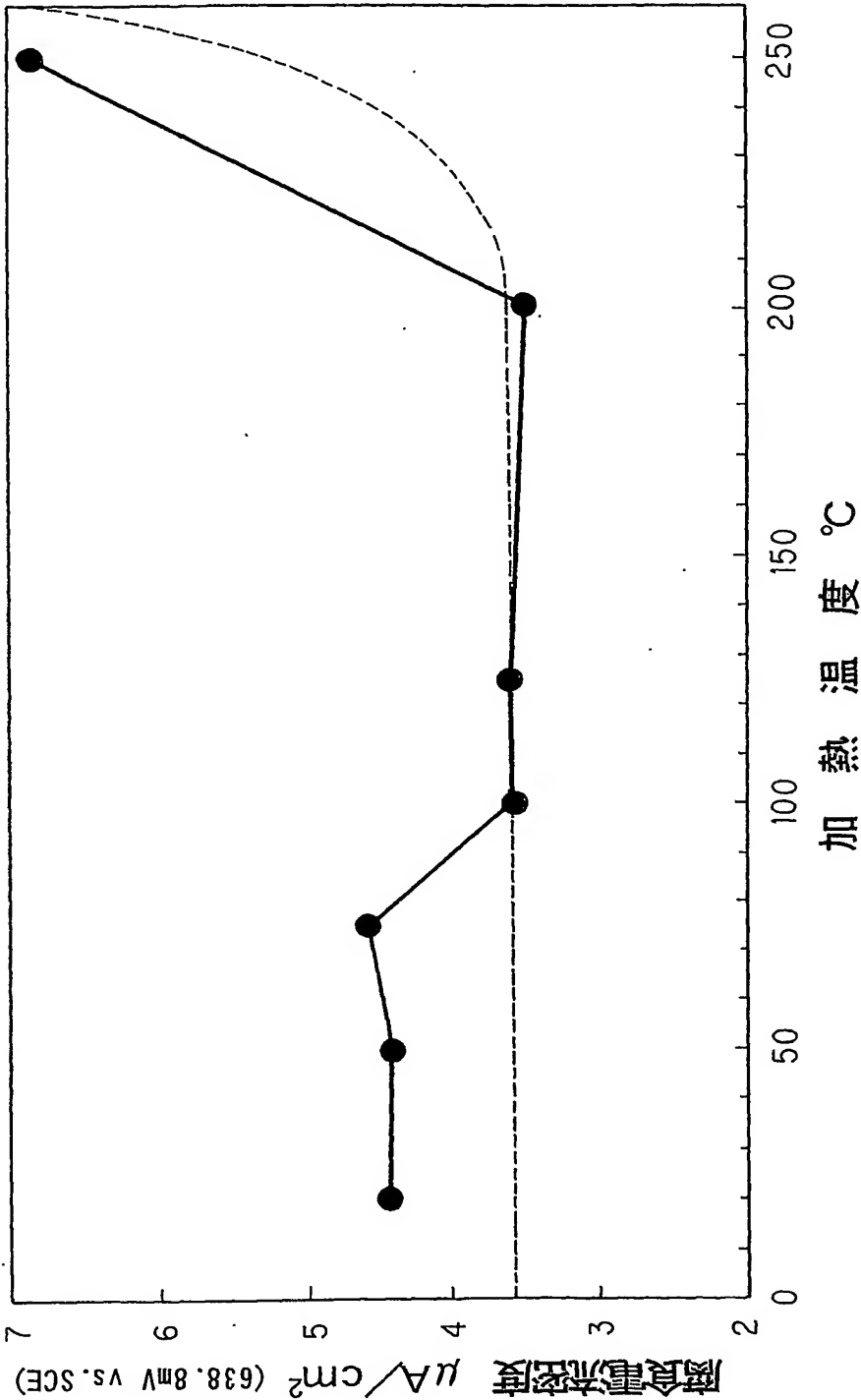


図 4

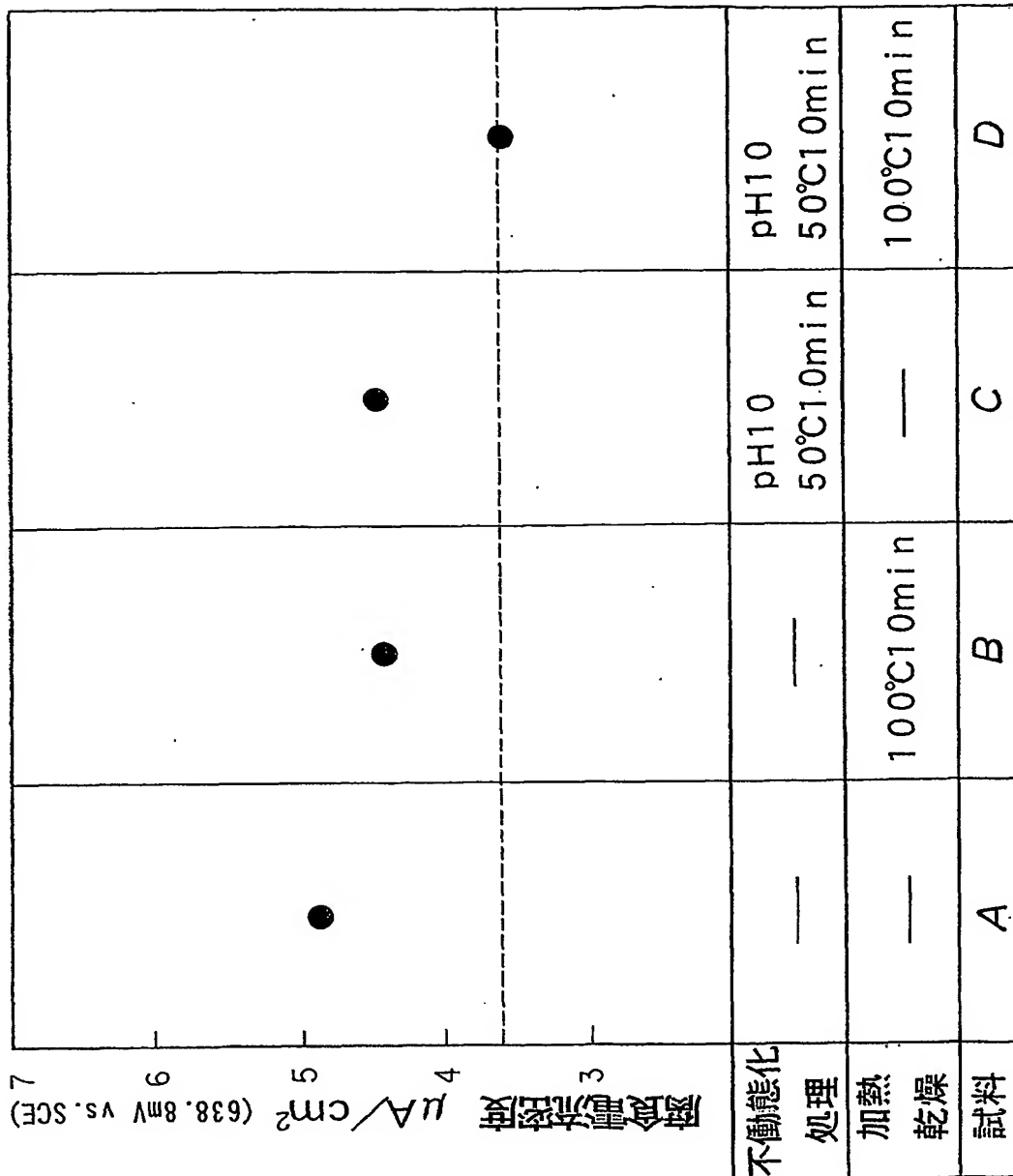
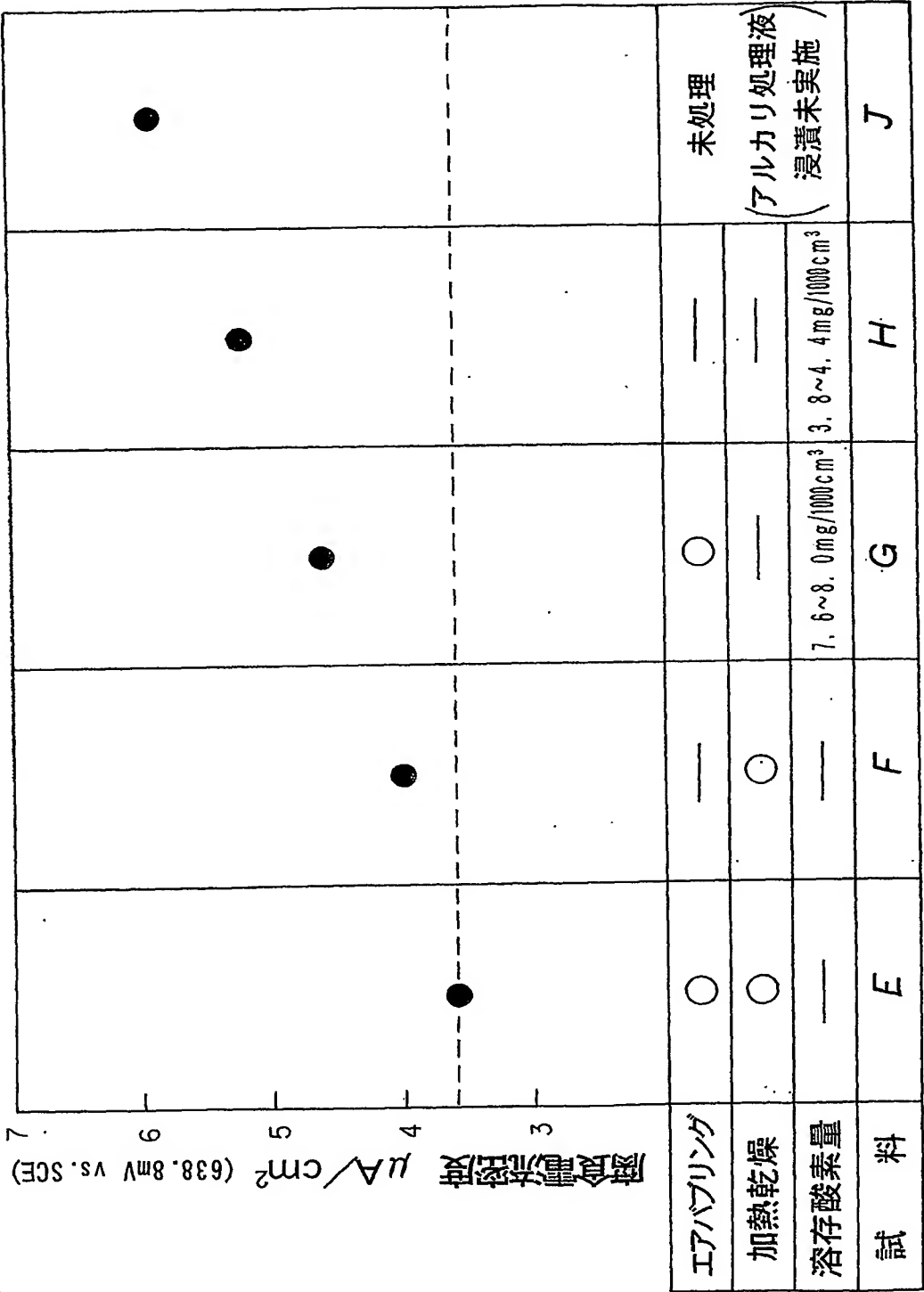


図 5



6/13

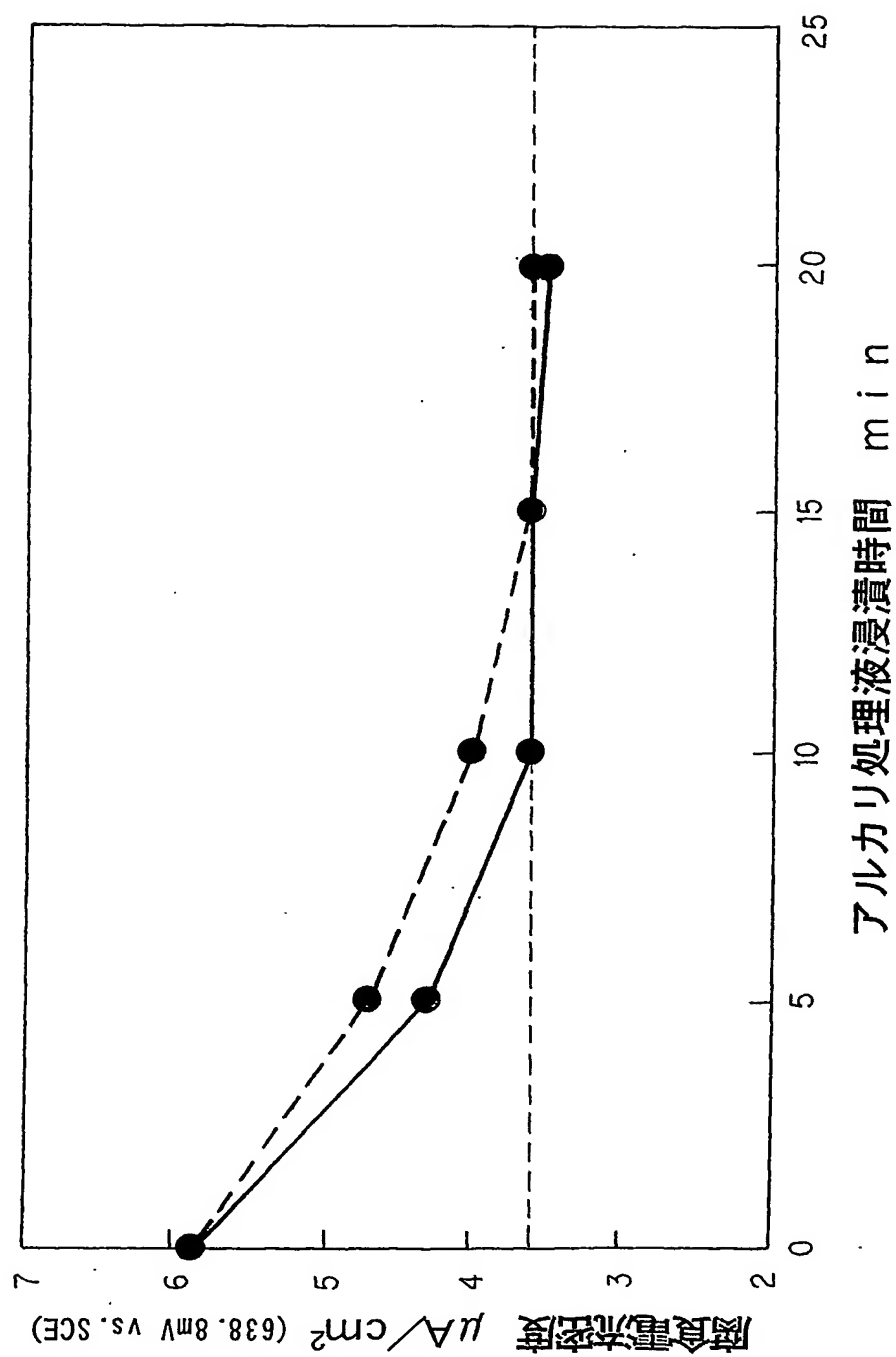


図 6

図 7

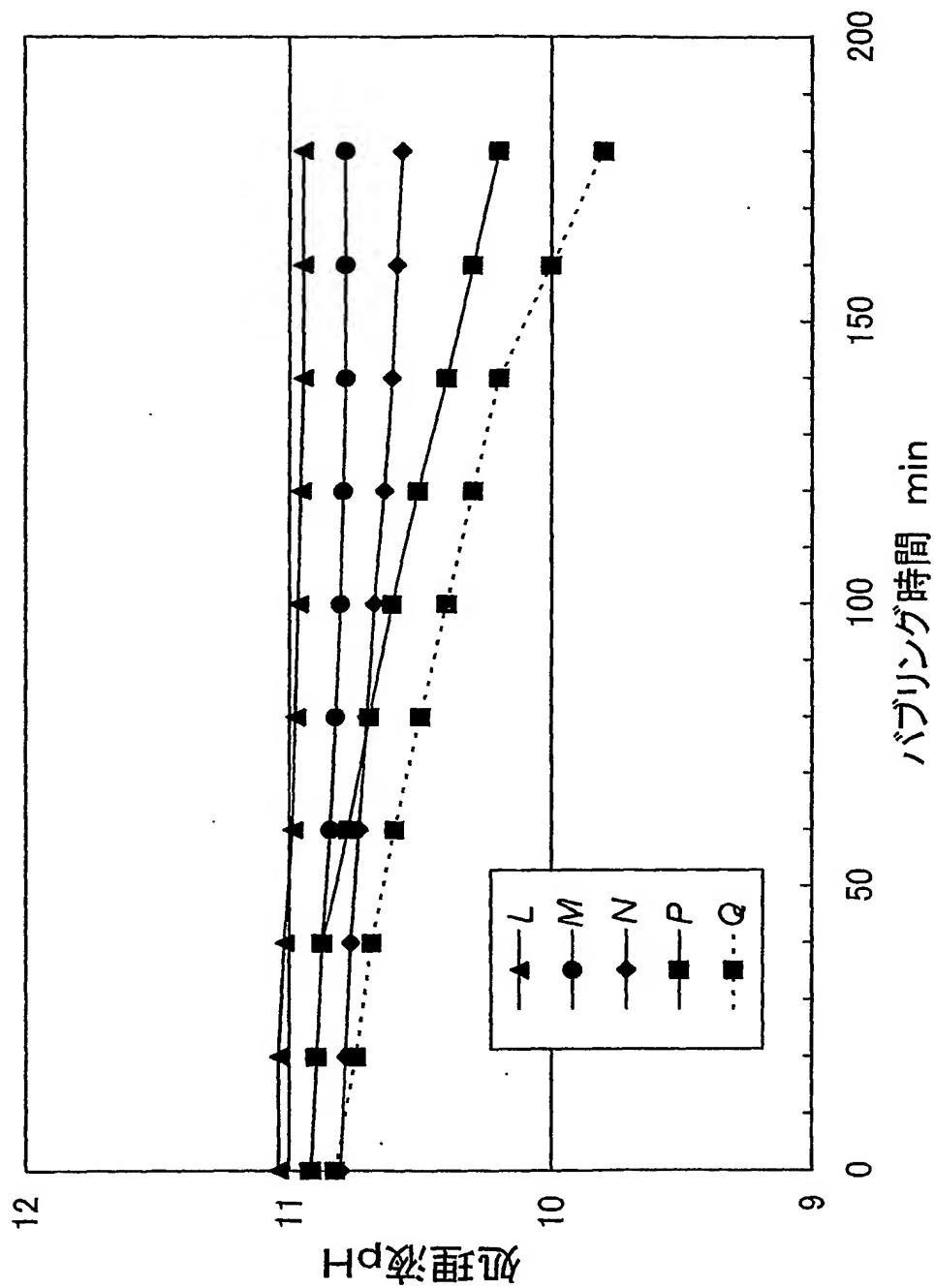


図 8A

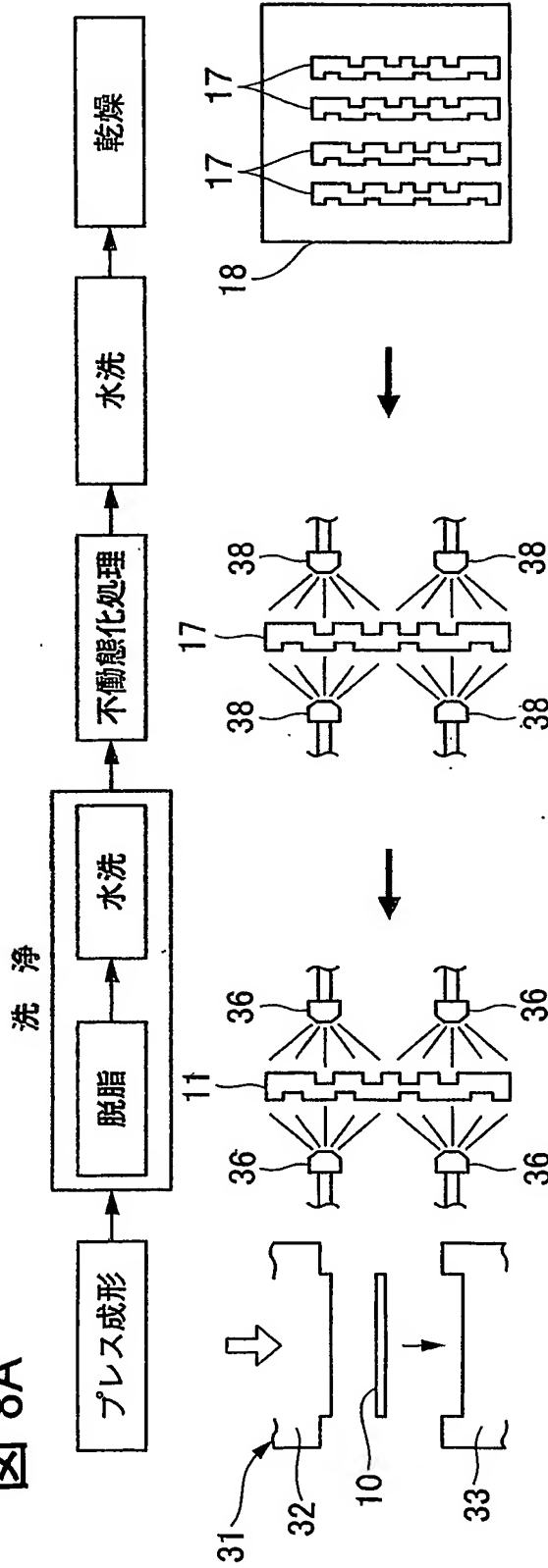


図 8B

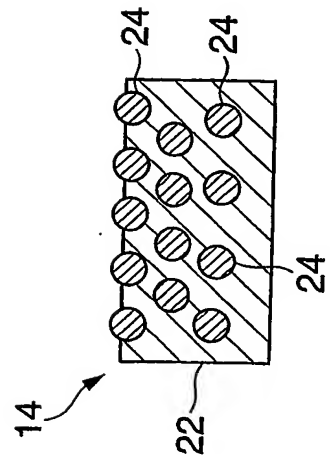
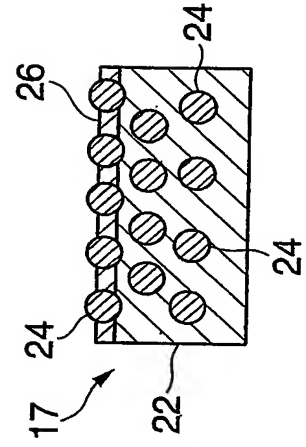


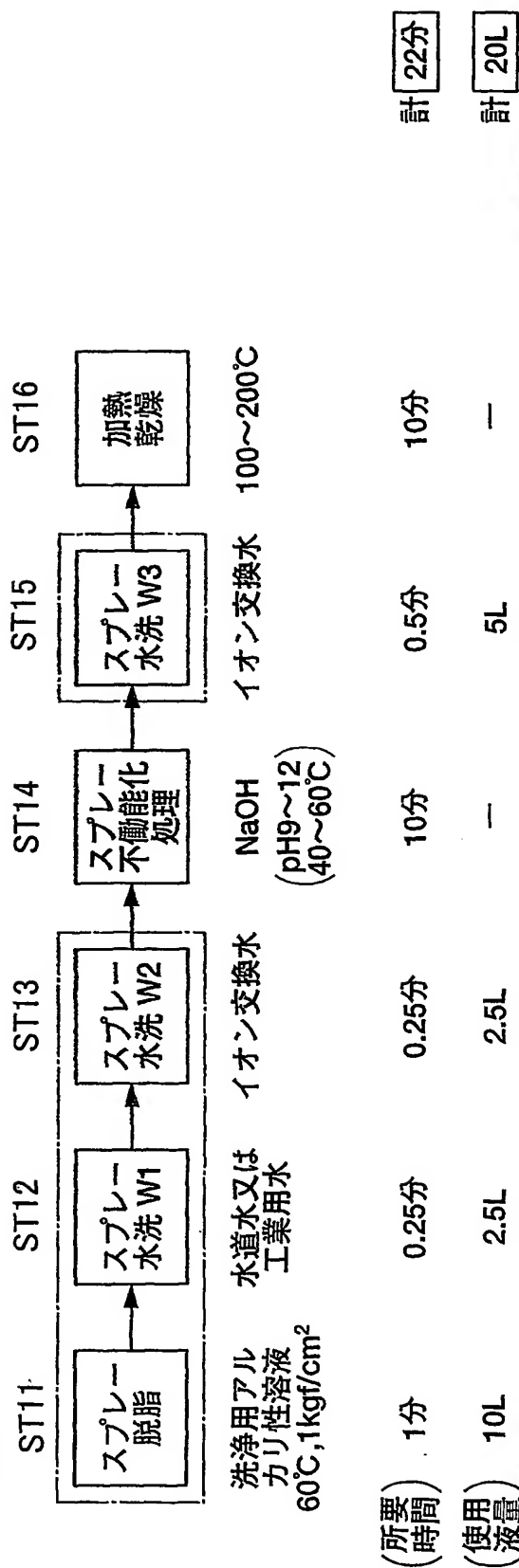
図 8C



9/13

図 9

[実施例]



[比較例]

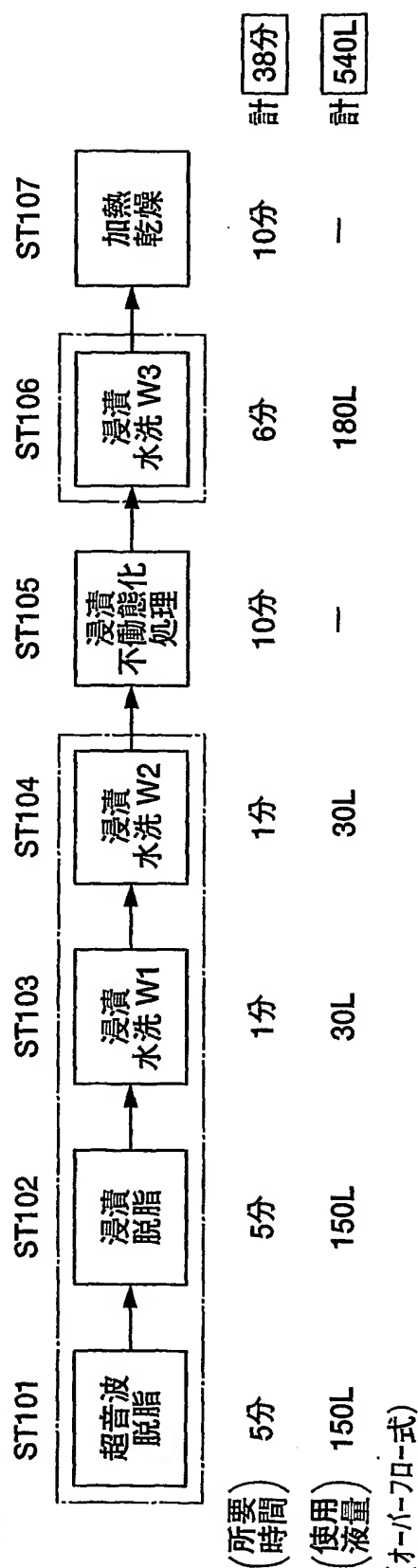


図 10A

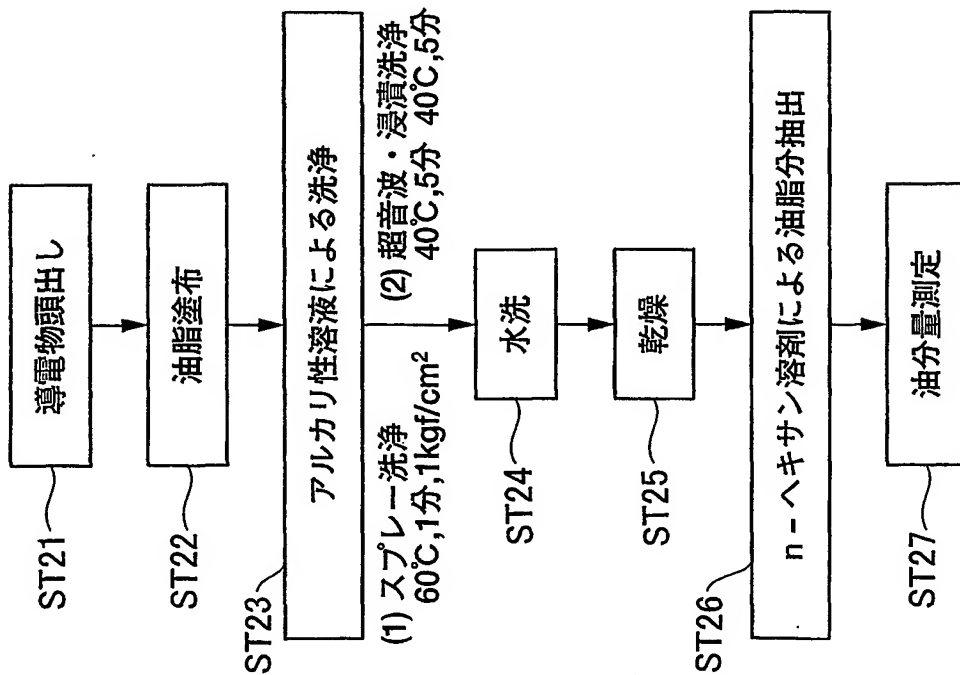


図 10B

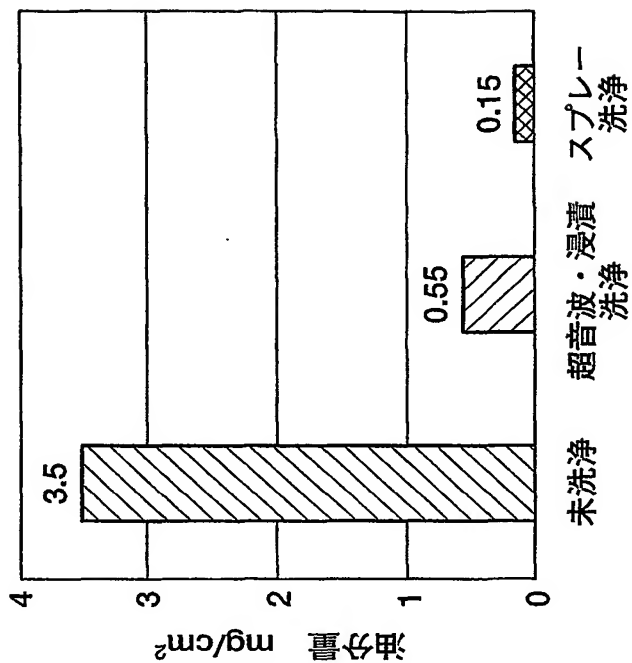


図 11A

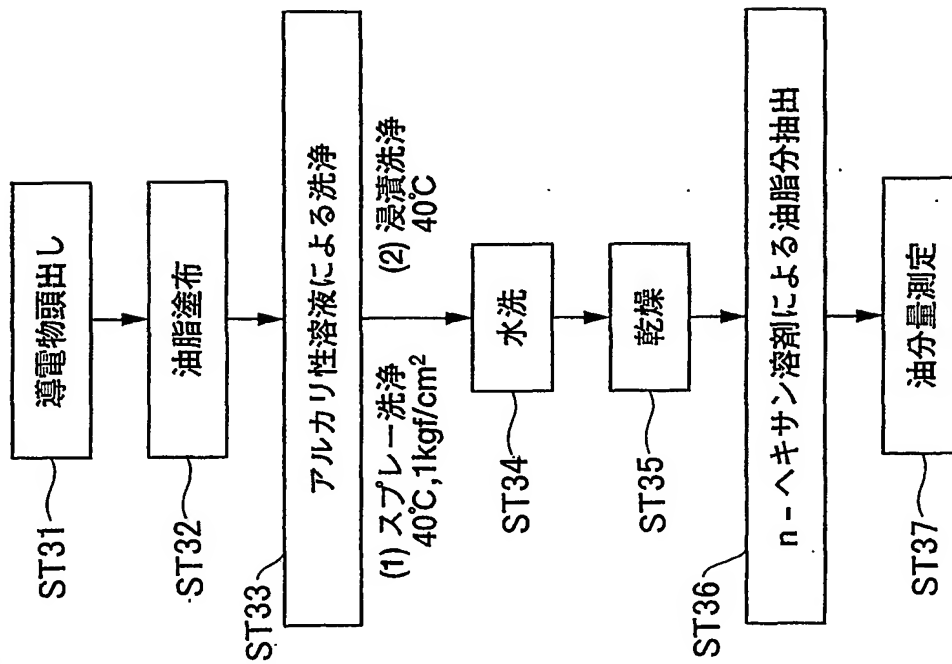


図 11B

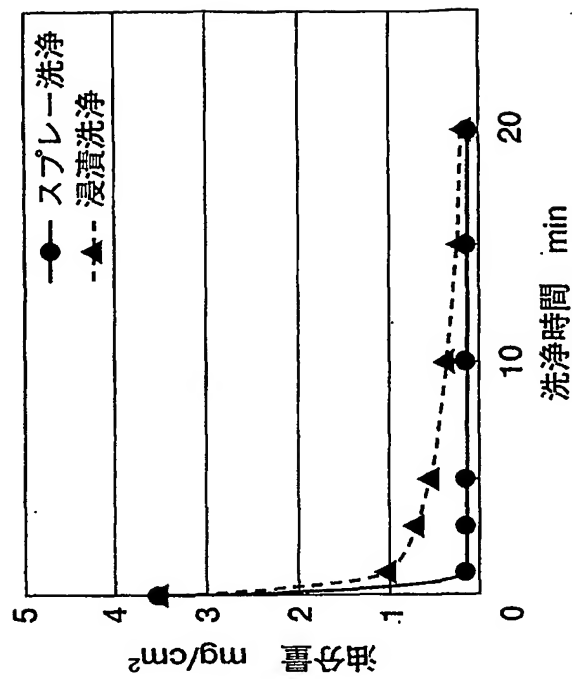


図 12A

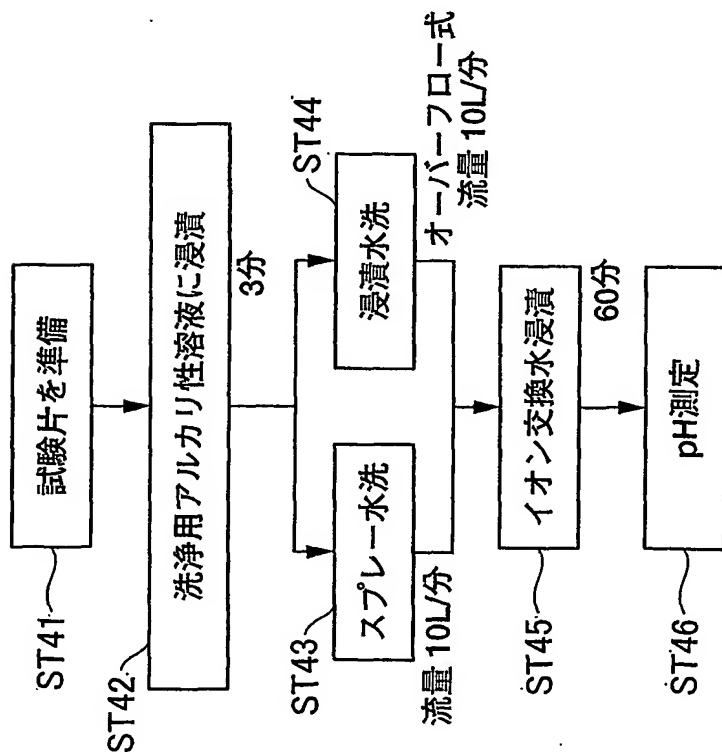
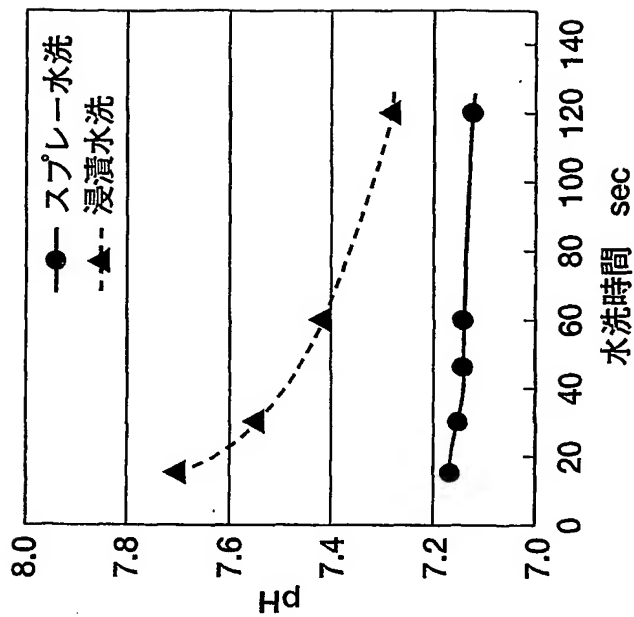


図 12B



13/13

図 13

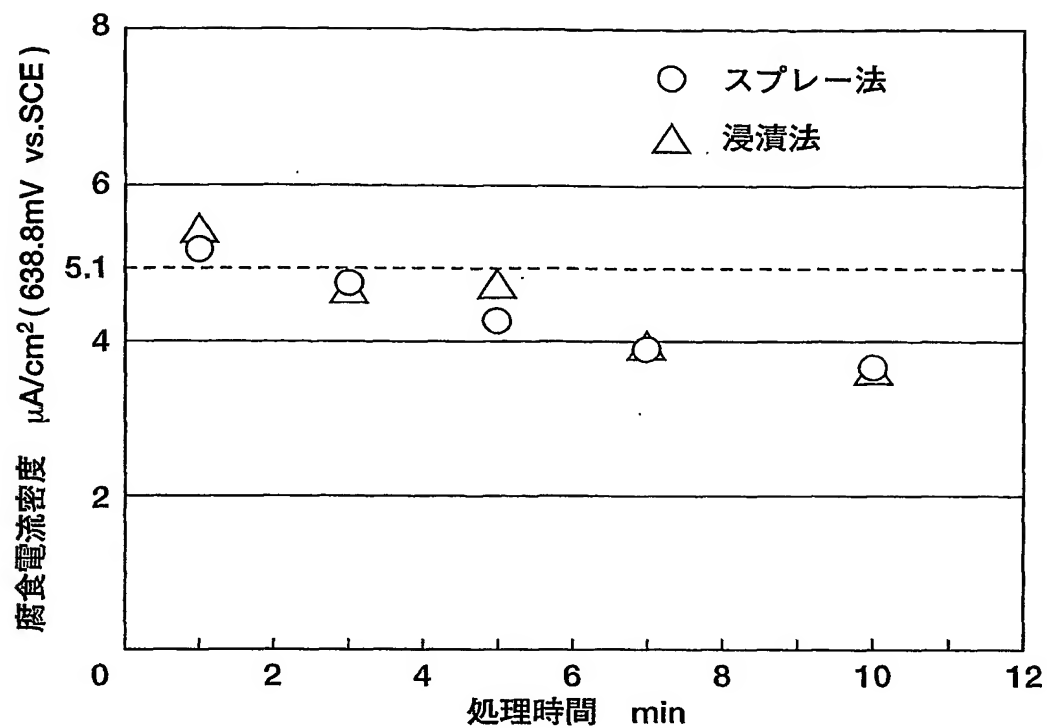
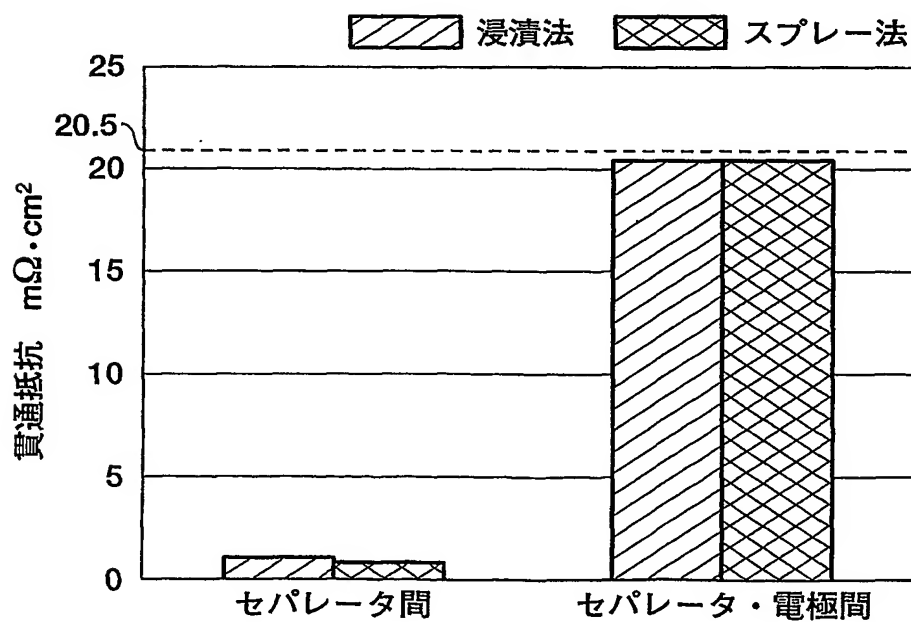


図 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C22/62, H01M8/02, 8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C22/62, H01M8/02, 8/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---------------|--|-----------------------|
| <u>X</u> A | JP 2000-336483 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 05 December, 2000 (05.12.00), Claim 1 (Family: none) | <u>1</u> 2-9 |
| A | JP 61-61373 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 29 March, 1986 (29.03.86), (Family: none) | 4-9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2004 (29.03.04)Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 2 3 C 2 2 / 6 2, H 0 1 M 8 / 0 2, 8 / 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 2 3 C 2 2 / 6 2, H 0 1 M 8 / 0 2, 8 / 0 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 6—1 9 9 6 年

日本国公開実用新案公報 1 9 7 1—2 0 0 4 年

日本国登録実用新案公報 1 9 9 4—2 0 0 4 年

日本国実用新案登録公報 1 9 9 6—2 0 0 4 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-------------------|
| <u>X</u> A | J P 2 0 0 0—3 3 6 4 8 3 A (旭化成工業株式会社) 2 0 0 0. 1 2. 0 5, 請求項 1 (ファミリーなし) | <u>1</u> 2 - 9 |
| A | J P 6 1—6 1 3 7 3 A (工業技術院長) 1 9 8 6. 0 3. 2 9 (ファミリーなし) | 4 - 9 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9. 0 3. 2 0 0 4

国際調査報告の発送日

1 3. 4. 2 0 0 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0—8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 正 紀 印

4 E

8 5 2 0

電話番号 0 3—3 5 8 1—1 1 0 1 内線 3 4 2 3